

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

GEOLOŠKI ODSJEK

ANDRIJA VEDRIŠ

GEOKEMIJSKI MODEL BUŠOTINE U SAVSKOJ DEPRESIJI

Diplomski rad predložen Geološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja akademskog stupnja diplomiranog inženjera geologije,
znanstveno polje geoznanosti, grana geologija i mineralogija

Zagreb, 2017.

Ovaj je diplomski rad izrađen pod vodstvom dr. sc. Snježane Blažeković Smojić kao mentorice i stručnjaka za geokemiju na INA-i u sklopu čije je suradnje je i izrađen ovaj rad, te prof. dr. sc. Vlaste Čosović kao službenim mentorom Prirodoslovno – matematičkog fakulteta. Diplomski rad dio je šireg regionalnog projekta na INA-i te obuhvaća samo jedan segment unutar šireg projekta. Rad je izrađen u sklopu Diplomskog studija geoloških znanosti na Prirodoslovno – matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala:

Najveću zahvalu ovim putem želim iskazati svojoj mentorici u INA-i, dr. sc. Snježani Blažeković Smojić bez čije nevjerojatne stručnosti, pedantnosti, znanja i neizmjerne potpore ovaj rad ne bi postojao. Veliku zahvalu želim iskazati i prof. dr. sc. Vlasti Čosović koja mi je omogućila suradnju sa INA-om u svrhu izrade ovog diplomskog rada, i veliko hvala dr. sc. Anđi Alajbeg koja me na svojim predavanjima zainteresirala za ovaj aspekt geologije.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Geološki odsjek

Diplomski rad

GEOKEMIJSKI MODEL BUŠOTINE U SAVSKOJ DEPRESIJI

ANDRIJA VEDRIŠ

Rad izrađen: INA-Industrija nafte, d.d., Avenija Većeslava Holjevca 10, 10020 Zagreb

Sažetak: Cilj ovog diplomskog rada je bio izraditi geokemijski model bušotine A-1 u sklopu šireg regionalnog modela Savske depresije te na taj način steći uvid u povijest zalijeganja sedimetacijskog bazena, zrelost i kinetiku organske tvari koja je generirala naftu otkrivenu bušotinom A-1. U tu svrhu su brojni stratigrafski, seizmički, litološki, geokemijski, karotažni i drugi podaci obrađeni u programu za bazensko modeliranje BasinMod®.

Ključne riječi: geokemija, BasinMod, zrelost, kinetika, biomarkeri, ugljikovodici

Rad sadrži: 66 stranica, 35 slika, 4 tablice

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u: Knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Horvatovac 102a
10000 Zagreb

Mentori: prof. dr. sc. Vlasta Čosović, dr. sc. Snježana Blažeković Smojić

Ocjenjivači: prof.dr.sc.Vlasta Čosović, prof.dr.sc.Nenad Tomašić, doc.dr.sc.Đurđica Pezelj

Rad prihvaćen: 27.04.2017.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Geology

Graduated Engineer Thesis

GEOCHEMICAL MODEL OF A WELL IN SAVA DEPRESSION

ANDRIJA VEDRIŠ

Thesis completed in: INA-Industrija nafte, d.d., Avenija Većeslava Holjevca 10, 10020 Zagreb

Abstract: Main goal of this thesis was to make geochemical model of a well A-1 within wider regional model of Sava depression so we could get the insight of burial history, maturity and kinetics of organic matter which generated oil discovered in well A-1. For that purpose stratigraphic, seismic, lithological, geochemical, logging and other data were used and processed in software for basin modeling BasinMod®.

Keywords: geochemistry, BasinMod, maturity, kinetics, biomarkers, hydrocarbons

Thesis contains: 66 pages, 35 figures, 4 tables

Original in: croatian

Thesis deposited in: Faculty of Science's library, Horvatovac 102a 10000 Zagreb

Supervisors: prof. dr. sc. Vlasta Ćosović, dr. sc. Snježana Blažeković Smojić

Reviewers: prof.dr.sc.Vlasta Ćosović, prof.dr.sc.Nenad Tomašić, doc.dr.sc.Đurđica Pezelj

Thesis accepted: 27.04.2017.

SADRŽAJ:

Uvod.....	6
1. Geološki smještaj i strukturno-tektonski odnosi na širem istražnom području.....	7
2. Litostratigrafske jedinice Savske depresije.....	10
3. Geokemijski i naftno-geološki odnosi u bušotini A-1.....	15
4. Naftni sistem Savske depresije.....	17
5. Metode karakterizacije organske tvari.....	20
5.1 Fizikalno-kemijske analize nafte.....	20
5.2 Geokemijske analize matičnih stijena.....	20
5.3 Geokemijske analize nafte i bitumena.....	22
5.4 Analize biomarkera i stabilnih izotopa.....	23
6. Metode rada.....	25
6.1 Određivanje granica formacija.....	25
6.1.1 Primjena elektrokarotažnih dijagrama.....	25
6.1.2 Primjena seizmičkih profila.....	26
6.2 Bazensko modeliranje bušotine A-1 i šireg istražnog područja.....	27
6.2.1 Odabir i unos podataka u BasinMod.....	28
6.2.2 Primjena dubinskih strukturnih karata u modulu BasinView.....	31
6.2.3 Primjena biomarkera i stabilnih izotopa u korelaciji nafta-matična stijena i u procjeni zrelosti.....	31
7. Rezultati i diskusija.....	36
7.1 Rezultati bazenskog modeliranja.....	36
7.2 Rezultati istraživanja biomarkera.....	50
7.3 Rezultati istraživanja stabilnih izotopa	57
8. Zaključak.....	59
9. Literatura.....	61
10. Prilozi.....	64

Uvod

Modelirana bušotina je u vlasništvu naftne kompanije INA-industrija nafte d.d. (u nastavku INA), te je ovaj rad izrađen u suradnji s istoimenom tvrtkom. Zbog zahtjeva INA-e o poštivanju tajnosti podataka bušotina neće biti imenovana već će se u ovome radu spominjati pod nazivom A-1.

Istražna bušotina A-1 izbušena je 2013/2014. godine u sjeverozapadnom dijelu Savske depresije u blizini Moslavačke gore, s ciljem pronalaženja ležišta nafte u gornjopanonskim pješčenjacima Ivanić Grad formacije (Iva pješčenjaci), kojeg su nabušile obližnje bušotine. Lokacija bušotine A-1 određena je na osnovi strukturno-geološke interpretacije područja „Sava-3D ekstenzija“. Seizmički podaci izmjereni su tijekom 1999. godine, obrađeni sredinom 2000. te reobrađeni 2009. godine. Snimljena i interpretirana 3D seizmika pokazala je daljnji istražni potencijal ovog područja. Bušotinom A-1 potvrđena su predviđena ležišta nafte (Fond stručne dokumentacije INA-e).

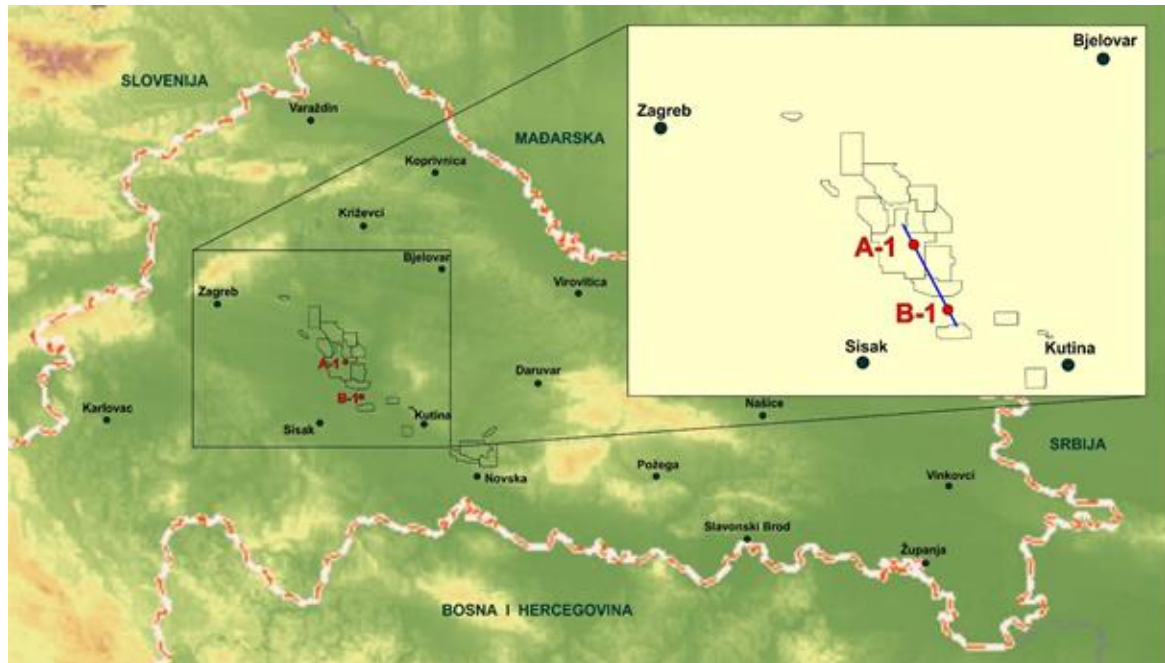
Cilj ovog diplomskog rada je bio izraditi geokemijski model bušotine A-1 u sklopu šireg regionalnog modela Savske depresije, te na taj način steći uvid u povijest zalijeganja sedimentacijskog bazena, zrelost i kinetiku organske tvari koja je generirala naftu otkrivenu bušotinom A-1, kao i prepoznati područje u kojem se generiranje nafte odigralo. U tu svrhu su brojni stratigrafski, seizmički, litološki, geokemijski, karotažni i drugi podaci preuzeti iz INA-nih izvješća (Fond stručne dokumentacije INA-e) i obrađeni u programu za bazensko modeliranje BasinMod®.

Cilj je također bio i korelirati naftu s matičnim stijenama utvrđenim u bušotini pomoću specifičnih geokemijskih alata – biomarkera i stabilnih izotopa.

Rezultati bazenskog modeliranja i geokemijskih korelacija omogućili su neka nova saznanja o geokemijskim odnosima vezano za istražno područje u ovom diplomskom radu.

1. Geološki smještaj i strukturno-tektonski odnosi na širem istražnom području

Istražno područje Savske depresije smješteno je između Zagreba na sjeverozapadu, Kutine na jugoistoku, Moslavačke Gore na sjeveroistoku i rijeke Save na jugozapadu (Slika 1).



Slika 1 Položajna karta istražnog područja, istražne bušotine A-1 i pretpostavljenog depocentra B-1, s poligonima naftnih i plinskih polja u Savskoj depresiji

U području Savske depresije utvrđeni su mezozojski i neogenski sedimenti koji se talože na magmatsko-metamorfni kompleks paleozoika, u praksi INA-e nazvan Temeljnim gorjem.

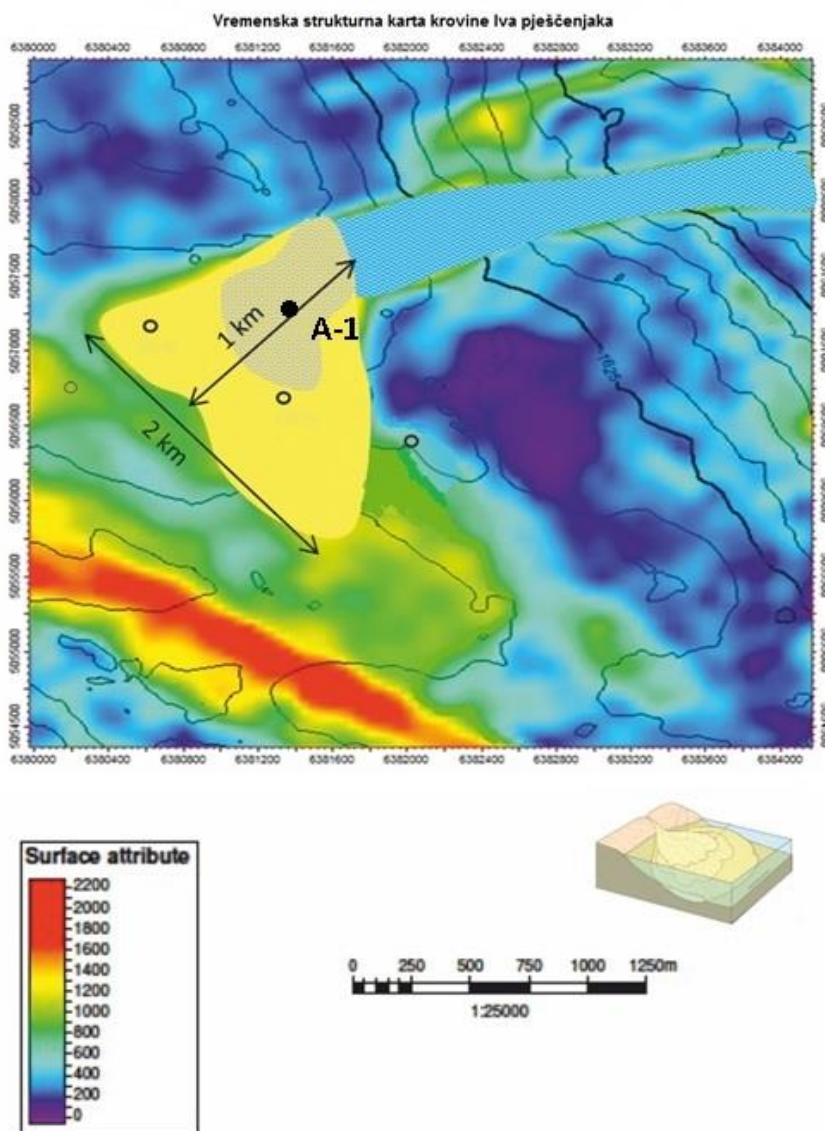
Početak kontinentalnog riftovanja uslijed ekstenzijskih pokreta vezan je za Alpsku orogenezu te na ovome prostoru započinje u otnangu (Pavelić, 2001). Odras tog riftovanja i otvaranja savskog bazena jasno je vidljiv na zapadnom i jugozapadnom dijelu istražnog prostora gdje je Temeljno gorje zahvaćeno rasjedanjem, a rezultat su listrički rasjedi. Glavni listrički rasjed koji je sukladan vremenu otvaranja Savske depresije, interpretiran je kao horizont na koji su se taložile naslage donjeg i srednjeg miocena, te definira veličinu prostora akomodacijskog za njihovo taloženje. Taj je horizont prepoznat kao seizmički refleks koji pokazuje da se radi o rasjedu ili kliznoj plohi koja se može pratiti do krovine taloženja badenskih sedimenata (Prečec formacija). Aktivan je u vrijeme oligocena, kada započinje faza vrlo intenzivne sinriftne sedimentacije na prostoru Savske depresije (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Glavni „Potolinski“ rasjed pružanja SZ-JI, s desnim horizontalnim kretanjem i skokom mjestimično većim od 1000 m, dijeli Savsku depresiju na dvije tektonske jedinice „Duboka Sava“ i „Moslavina“. U tektonskoj jedinici „Duboka Sava“ na južnom krilu rasjeda taložila se sedimentna sekvencija debela i više od 4000 m (područje obuhvaćeno regionalnim geokemijskim modelom). Tu se danas nalaze glavna naftna i plinska polja, kao i aktivne matične stijene. U tektonskoj jedinici „Moslavina“ na sjevernom krilu rasjeda, koja tijekom ekstenzije u miocenu ostaje izdignuta, debljina sedimenata je do 1000 m, a matične stijene gotovo potpuno izostaju. Tu se nalazi manji broj naftnih polja.

Geneza stratigrafske zamke u području bušotine A-1 povezuje se s tektonsko-sedimentnim procesima koji su utjecali i na razvoj okolnih struktura. Naime desno konvergentno kretanje glavnog „Potolinskog“ rasjeda dovelo je do stvaranja uzvišenja na njegovom istočnom krilu (tektonska jedinica „Moslavina“), čime je stvorena glavna zona donosa materijala iz smjera sjeverozapada prema jugoistoku. Istovremeno su ta uzvišenja bila i područja dodatnog izvorišta materijala koji su stvarali bočne tokove iz smjera sjeveroistoka prema jugozapadu te su s glavnim tokom stvarali mini-delte u plitkovodnom okolišu (stratigrafska zamka A-1) (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Najznačajniji tektonski pokreti su donjomiocenske starosti. Rasjedi su većinom normalnog karaktera i generalnog smjera sjeverozapad-jugoistok. Promjena stresa iz ekstenzijskog u kompresijski tijekom pliocena prouzročila je reaktivaciju glavnih sinsedimentacijskih normalnih rasjeda u zone reversnih rasjeda. Reversni rasjedi su posljedica formiranja reversnih „cvjetnih“ struktura (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Područje unutar kojeg se nalazi bušotina A-1 je mini-delta koja se generalno nalazi u monoklini sa padom prema jugozapadu (Slika 2). Prema dubinskim kartama rasjedi unutar područja su normalnog karaktera, malog intenziteta i maksimalnih skokova do 15 m (Fond stručne dokumentacije INA-e).



Slika 2 Seizmički prikaz mini delte na vremenskoj strukturnoj karti s atributima po krovini Iva pješčenjaka (Fond stručne dokumentacije INA-e)

2. Litostratigrafske jedinice Savske depresije

Litostratigrafske jedinice podrazumijevaju prostorno ograničena „tijela“ stijena ili naslaga koje mogu, ali ne moraju biti stratificirane, a glavni čimbenik po kojem su utvrđene u jednu cjelinu je njihov litološki sastav (Murphy i Salvador, 1999; NASC, 2005) i kao takve predstavljaju osnovni element geološkog kartiranja. Sastav jedinice može biti sedimentni, magmatski ili metamorfni, no u nekim slučajevima postoje i kombinacije dvije vrste. Prilikom izrade taložnog modela cilj je odrediti krovine i podine pojedinih litostratigrafskih jedinica što se postiže prepoznavanjem i razlikovanjem litoloških karakteristika među jedinicama. Neke od tih karakteristika su mineraloški sastav, struktura, tekstura, boja, kompaktnost te moguća prisutnost fosila i organske tvari.

U naftnim istraživanjima tradicionalno se primijenjuju litostratigrafske analize koje razlikuju slijedeće jedinice litostratigrafskog sustava hijerarhijski poredane od višeg prema nižem rangu: supergrupa, grupa, formacija, član i sloj (Cvetković, 2014).

Supergrupa se sastoji od dvije ili više grupa,

Grupa se sastoji od dvije ili više formacija koje imaju zajedničke značajke.

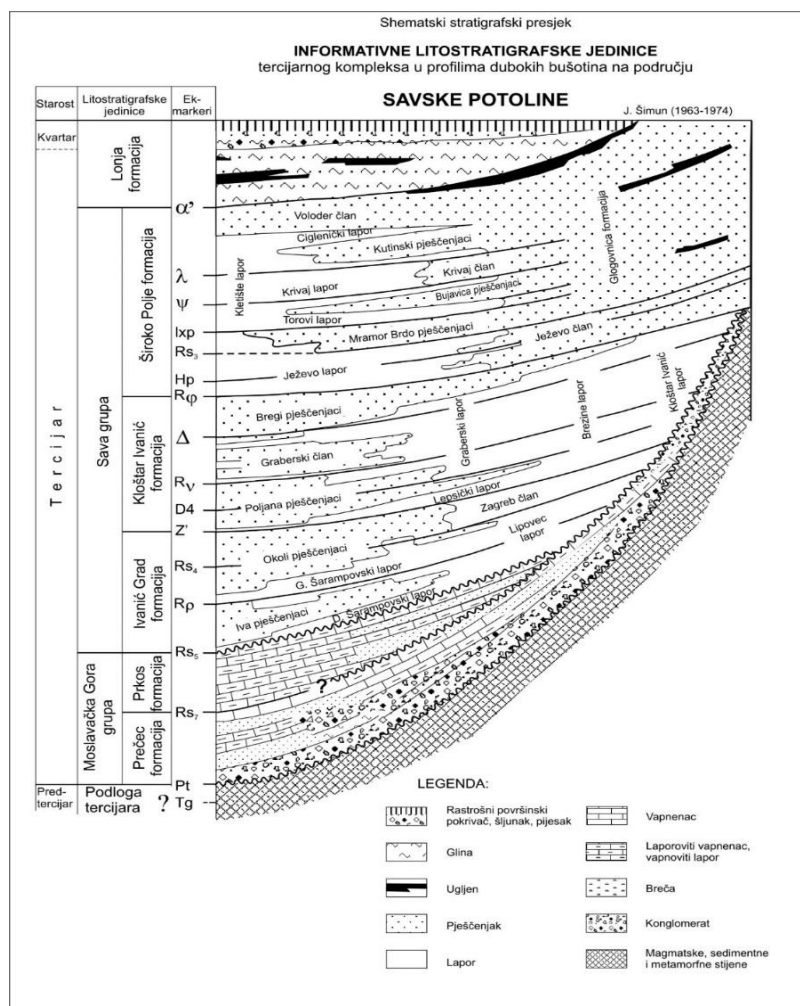
Formacija predstavlja osnovnu jedinicu u litostratigrafskom sustavu koja se koristi za kartiranje, opisivanje i interpretaciju geoloških odnosa na području istraživanja. Debljina joj može iznositi samo nekoliko metara, ali postoje i slučajevi gdje iznosi i preko tisuću metara. Formacija se može utvrditi kao:

- skup stijena ili naslaga potpuno homogenog litološkog sastava;
- monotona izmjena dvaju litoloških komponenata, npr. pješčenjaka i lapora;
- stijene potpuno heterogenog litološkog sastava kod kojih se krovinska i podinska granica mogu pouzdano pratiti na temelju kontakata s drugim jedinicama koje su bitno različitog litološkog sastava;
- jedinica koja objedinjuje kompleks stijena koje su u svom litološkom sastavu bitno razlikuju od okolnih stijena.

Član je jedinica nižeg ranga koja se može izdvojiti na temelju posebnih litoloških svojstava koje ju razlikuju od ostatka formacije (Cvetković, 2014).

Sloj je jedinica najnižeg ranga u litostratigrafskom sustavu (centimetarskih do decimetarskih debljina), koji se može jasno izdvojiti od ostatka stijenskog materijala ili naslaga.

Raspodjela osnovnih litostratigrafskih jedinica u Savskoj depresiji prikazana je na Slici 4.



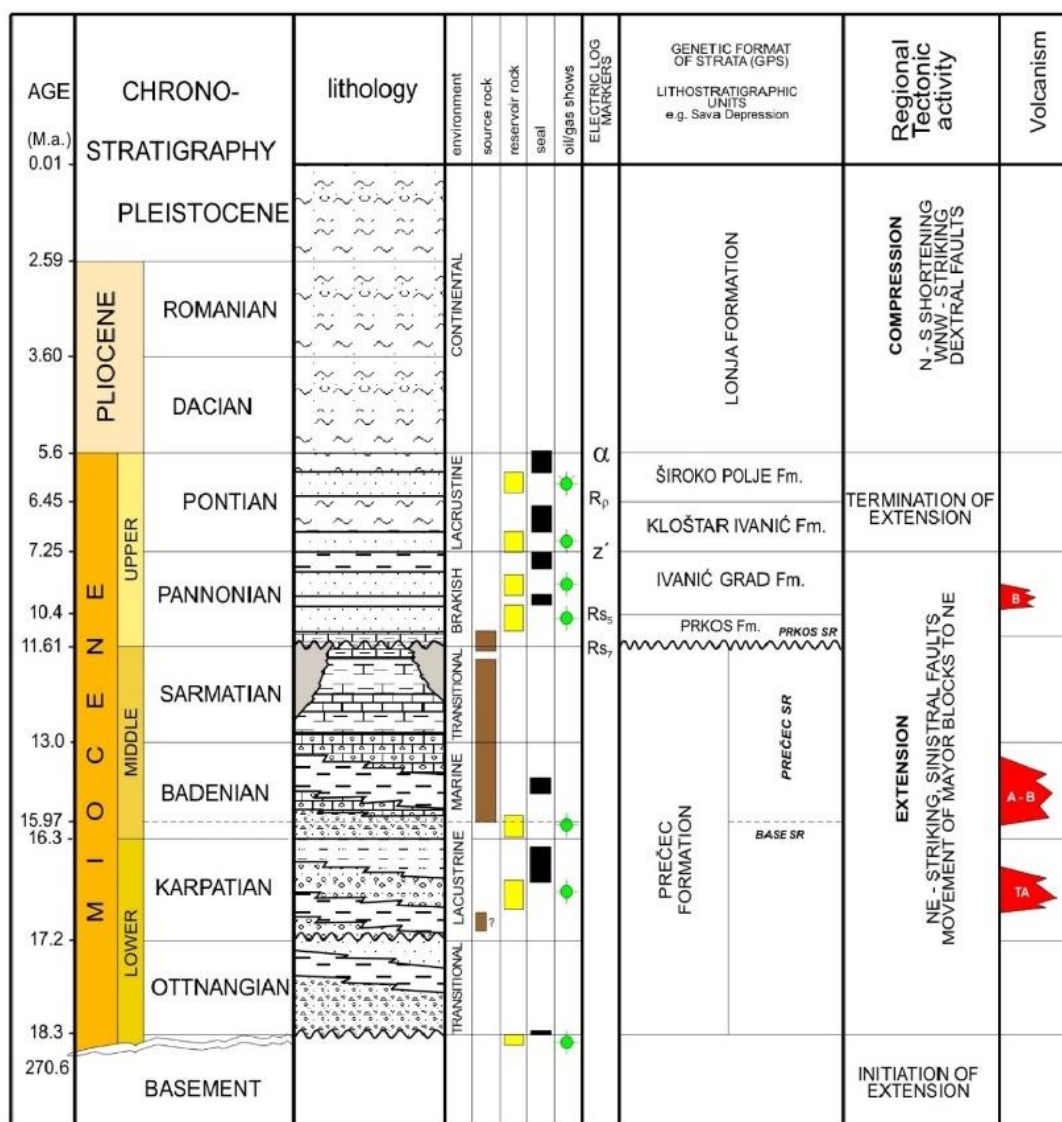
Slika 3 Shematski geološki profil sa svim litostratigrafskim jedinicama Savske depresije (Šimun, 1980)

Bušotinom A-1 nabušene su slijedeće formacije od najmlađih do najstarijih: Lonja, Široko polje, Klostar Ivanić, Ivanić Grad, Prkos Prečec SR i Prečec i Temeljno gorje. Stratigrafska raspodjela litofacijesa i ostalih značajki naftnog sistema Savske depresije prikazana je na Slici 3.

Lonja formacija

Sedimenti Lonja formacije pripadaju pliocenu i kvartaru. Ova serija sedimenata nema neki značaj u naftno-geološkom smislu. Naslage Lonja formacije sastoje se od glina s

prijelazom u laporovite gline, pijesaka, šljunaka, konglomeratičnih pješčenjaka i ugljena. Serija je taložena u aluvijalnom okolišu s izraženim postojanjem močvarišta-tresetišta, uz dominantni utjecaj rijeka, njihovog gornjeg i donjeg toka (Fond stručne dokumentacije INA-e).



Slika 4 Kronostratigrafski i litostratigrafski slijed elemenata naftnog sistema s pojavama nafte i plina, te regionalne tektonike i vulkanske aktivnosti u Savskoj depresiji (modificirano prema Barić i dr., 2000; Saftić i dr., 2003)

Široko polje formacija (gornji pont)

Široko Polje formacija sadrži dvije pješčane serije: Mramor Brdo i Bujavica koje su ležišta nafte u jugoistočnom dijelu tektonske jedinice „Duboka Sava“. Sedimentacija započinje taloženjem lapora s prijelazom u glinovite lapore unutar kojih dolaze tanki proslojci pješčenjaka (Ježevu član). Zatim slijedi jači donos krupnijeg terigenog materijala, te se talože

pješčenjaci koji su proslojeni glinovitim laporom. Ova serija pješčenjaka pripada Mramor Brdo pješčenjacima. Oni su odvojeni od Bujavica pješčenjaka 10-20 m debelim slojem glinovitog lapora (Torovi lapor). Dalje do krovine formacije slijedi podjednaka sedimentacija glinovitih lapora i laporovitih glina unutar kojih dolaze proslojci pješčenjaka (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Kloštar Ivanić formacija (donji pont)

Naslage Kloštar Ivanić formacije druge su po značaju razvoja ležišta i njihovog zasićenja naftom ili plinom. Najvažniji su Poljana pješčenjaci kao nosioci ugljikovodika. Riječ je o litoarenitima s povremenim prelazima u subgrauvake koji su taloženi u plitkom šelfu u brakičnom do slatkovodnom okolišu. Česte izmjene lapora i pješčenjaka u ovoj seriji sugeriraju da se radi o deltnoj ravnic. Nakon taloženja Poljana pješčenjaka taloži se debela serija lapora sa tankim proslojcima pješčenjaka. To upućuje na miran taložni okoliš. Kontinuirano na laporovitu seriju talože se Bregi pješčenjaci (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Ivanić Grad formacija (gornji panon)

Ivanić Grad formacija predstavlja najvažniji naftno-plinski kompleks ovog područja jer sadrži Iva pješčenjake, kao glavne nosioce ugljikovodika. Formacija započinje taloženjem lapora koji pripadaju članu Donjošarampovski lapor. Nakon toga slijede Iva pješčenjaci, proslojeni laporom. U krovini Iva pješčenjaka talože se lapori člana Gornjošarampovski lapor, koji u svojem donjem dijelu mogu biti proslojeni pješčenjacima ograničenog rasprostiranja – mogućim ležištima nafte (Fond stručne dokumentacije INA-e). Krovinu Ivanić Grad formacije čine Okoli pješčenjaci koji su potencijalna ležišta plina. Prema analizi seizmičkih atributa zaključeno je da su ti pješčenjaci nastali u području plitkog šelfa u brakičnom do slatkovodnom okolišu (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Prkos formacija (donji panon)

Tijekom donjeg panona smanjuje se terigeni donos matrijala u bazen i prevladava karbonatna sedimentacija. Kalcitni lapori talože se u brakičnoj sredini koja je nastala oslađivanjem mora i prekidom veza s ostatkom Paratetisa (Fond stručne dokumentacije INA-e). Naslage Prkos formacije čine karbonati i kalcitni lapori s prijelazom u lapore.

Prečec formacija – matične stijene:

Sarmat – baden

Krajem karpata dolazi do pada razine mora i kratkotrajne emerzije te do transgresije badenskih sedimenata i taloženja u marinskom okolišu. Talože se klastični sedimenti, konglomerati, konglomeratični pješčenjaci, pješčenjaci i lapori. Ovi su klastični sedimenti nastali u području delte, plimne ravnice, prodelte, submarinskih lepeza i dijelom u deltnoj bazenskoj ravnici (Pavelić, 2001).

Sredinom badena započinje taloženje litotamnijskih vapnenaca. Badenska serija sedimenata završava taloženjem klastita, lapora, pjeskovitih lapora i kalcitnih lapora (Pavelić, 2001).

Početkom sarmata započinje sužavanje sedimentacijskog prostora i taloženja tzv. „Tripoli“ sedimenata (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Karpat

Naslage karpata započinju taloženjem konglomerata, konglomeratičnih pješčenjaka i pješčenjaka. To je sekvencija positnjava prema gore i talože se lapori, vapnenački lapori, madstoni i pješčenjaci (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Prečec formacija:

Otnang

Tijekom otnanga talože se breče, konglomerati, konglomeratični pješčenjaci i pješčenjaci. Sedimenti se talože većinom u području aluvijala, srednjeg i donjeg toka rijeke, ali zbog kratkog transporta istaloženi su i u jezerima. Za pretpostaviti je da je donos materijala u novoformljeni bazen bio s jugozapada, iz područja izdignutih Dinarida (Pavelić, 2001).

Temeljno gorje

Temeljno gorje je magmatsko-metamorfni kompleks paleozojske starosti. Petrografskim analizama jezgara bušotina utvrđeno je da su naslage temeljnog gorja izgrađene od granita i granito-gnajsa. Može se pretpostaviti da su graniti tektonikom i usmjerenim stresom djelomično metamorfozirani u gnajseve. U tektonskoj jedinici „Duboka Sava“ nabušeni su kvarc-kloritni škriljavci, amfibolitski škriljavci, te kataklazirani i hidrotermalno izmjenjeni granito-gnajsevi (Fond stručne dokumentacije INA-e).

3. Geokemijski i naftno-geološki odnosi u bušotini A-1

Na širem istražnom prostoru utvrđene su matične stijene: kalcitni lapori, lapori i laporoviti vapnenci srednjomiocenske starosti (baden do donji panon). Geokemijskim analizama krhotina iz isplake u bušotini A-1 sa dubine 1800-2260 m u čijem se intervalu nalaze pretežno lapori i kalcitni lapori, dobiven je sadržaj organskog ugljika od 0,43 do 2,21% s prosjekom od 0,87%. Na dubini od 1800 do 1860 m prevladava kerogen tipa III, a u dubljim uzorcima organska tvar prelazi u miješani kerogen tipa II-III. Kvaliteta kerogena u ovome području generalno raste s dubinom kao i s udjelom karbonatne komponente. U intervalu od 1860 do 2100 m lapori imaju skromne, a od 2100 do 2260 m dobre matične karakteristike (prema klasifikaciji vrijednosti ukupnog generativnog potencijala $S_1 + S_2$ izraženo u mg HC/g stijene: <2 loša, 2-5 ograničena, 5-10 dobra, >10 vrlo dobra) (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Analizirani lapori i glinoviti vapnenac s dubine 2124-2133 m sadrže oko 50% karbonatne komponente i organsku tvar u rasponu od 0,72 do 2,03% s prosjekom od 1,37%. Kerogen je tipa II, prevladava amorfnu algalno-bakterijsku organsku tvar. Sadržaj bitumena u uzorcima je nizak što ukazuje da generiranje nafte još nije počelo. Generativni potencijal je visok, u prosjeku 7,64 mg HC/g stijene, tako da ispitane lapore možemo smatrati dobrima matičnim stijenama (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Uzorak kalcitnog lapora sa dubine 2200-2220 m sadrži veliku količinu kvalitetne organske tvari, u prosjeku 1,1%, te upravo zbog toga predstavlja vrlo dobru matičnu stijenu. Laboratorijska istraživanja su pokazala da je organska tvar u dijagenezi, odnosno nezrela, ali s trendom porasta zrelosti s dubinom gdje prelazi u katagenetski stupanj termičke pretvorbe na oko 2200 m (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Na dubini 2320-2600 m nalaze se pretežno lapori s nešto pješčenjaka. S dubinom smanjuje se udio karbonata, a raste udio glinovite komponente. Prosječni sadržaj organske tvari je 0,87%. Kerogen je slabije kvalitete, tipa III, a mjestimično i tipa IV. Unutar intervala količina organske tvari raste sa smanjenjem karbonatne komponente, dok kvaliteta pada, što ukazuje na kerogen biljnog podrijetla, donesen s kopna (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Matične stijene utvrđene su u intervalu 1860-2260 m i okarakterizirane su kao skromne do dobre. Organska tvar potječe pretežno od algi i bakterija uz značajan doprinos terigene organske tvari. Uzorci iz intervala 2124-2133 m nalaze se na prijelazu iz dijageneze u

katagenezu (rana zrelost) dok se uzorci sa intervala 2354-2363 m nalaze u početku naftnog prozora (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Nafte iz bušotine A-1 dobivene tijekom hidrodinamskih ispitivanja (HDM) intervala 2032,5-2060,5 m nisu pretrpile značajnije promjene u ležištu. Podrijetlom su vjerojatno od lapora taloženog u reduktivnom i relativno oslađenom priobalnom okolišu. Osim algi i bakterija, u nastanku kerogena od kojeg potječu ove nafte sudjelovale su i vaskularne biljke. Matična stijena je generirala ovu naftu pri refleksiji vitrinita od oko 0,65-0,80% Ro što odgovara temperaturi od oko 130 °C (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Bušotinom A-1 nabušena su i utvrđena ležišta nafte u tzv. Iva pješčenjacima Ivanić Grad formacije. Najpliće ležište utvrđeno je u intervalu 1981-1988 m, srednje ležište u intervalu 1988-2000 m, dok je najdublje ležište utvrđeno u intervalima: 2032,5-2034 m, 2036,5-2051,5 m i 2054-2060,5 m (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Cilj HDM ispitivanja bio je utvrditi kontakt nafta/voda. Taj je kontakt utvrđen na 1968,5 m u Iva pješčenjacima. Tijekom bušenja Prkos formacije (2100-2216 m) utvrđena je pojava pozitivnosti na ugljikovodike. Potencijalno ležište plina dublje u Prečec formaciji nije potvrđeno. Hidrodinamičkim ispitivanjem najdubljeg ležišta u Iva pješčenjacima dobivena je nafta koja se istražuje i opisuje u ovom radu (Fond stručne dokumentacije INA-e).

Fizikalno-kemijskom karakterizacijom određena je gustoća na nekoliko uzoraka nafte; čije su vrijednosti u rasponu od 0,86 g/cm³ (33,11 °API) do 0,89 g/cm³ (27,58 °API) i naftu bušotine A-1 klasificiraju u „normalne“ nafte (gdje su: ekstremno teške nafte <10 °API, teške nafte 10-25 °API, normalne 25-40 °API, lagane 40-45 °API, a kondenzati >45 °API). Dominantno su zastupljeni zasićeni i aromatski ugljikovodici no zbog nižih vrijednosti gustoće utvrđen je povećani sadržaj smolastih i asfaltenskih komponenti. Povećana prisutnost neugljikovodičnih i visokomolekulskih komponenti najvjerojatnije ukazuje na tip organskog facijesa i/ili na niži stupanj njihove zrelosti. Sadržaj sumpora je povišen što je karakteristika nafte koje potječu iz karbonatnih, organskom tvari bogatih matičnih stijena i/ili visoko biodegradiranih nafte (Fond stručne dokumentacije INA-e).

4. Naftni sistem Savske depresije

Podaci korišteni u ovom poglavlju preuzeti su iz fonda stručne dokumentacije INA-e, a neophodni su za razumjevanje svrhe, metoda i rezultata ovog diplomskog rada.

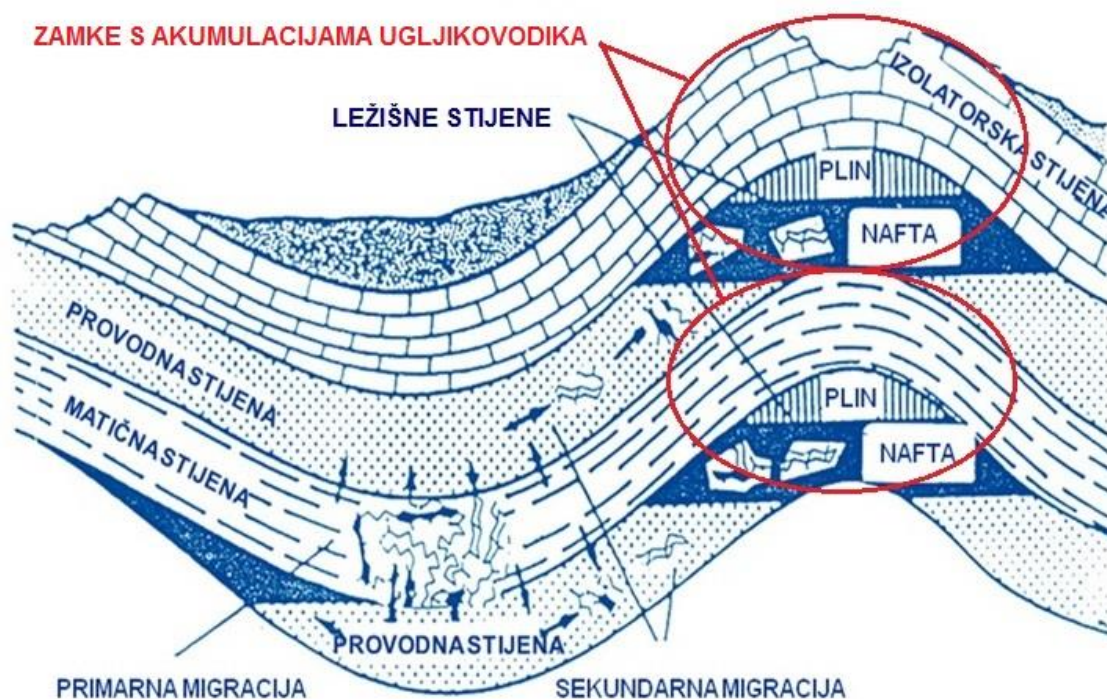
Pod pojmom “naftni (ili ugljikovodični) sistem” razumijeva se prirodni sistem u kojem je utvrđen genetski odnos između volumena aktivne matične stijene i pripadajućih akumulacija ugljikovodika u određenom prostoru (Magoon i Dow, 1994; Barić, 2006).

Prije nego dođe do ikakvih eksploatacijskih procesa vrlo je važno razumjeti podzemlje prostora u kojemu će se projekt odvijati. Tu je od presudne važnosti odrediti naftni sistem, odnosno utvrditi sve elemente i procese naftnog sistema, njegovo prostorno rasprostiranje, vremensko trajanje, te genetski odnos između matičnih stijena i ugljikovodika u ležištima (rezervoarima) koji su od njih potekli. Utvrđivanje naftnog sistema presudan je korak u istraživanju raspodjele naftonositosti i procjeni naftnih rezervi na nekom istražnom području. Na taj način povećavamo vjerojatnost lociranja bušotine kojom će se otkriti ekonomski isplative količine nafte i/ili plina.

Osnovni elementi naftnog sistema su matične, ležišne, izolatorske i pokrovne stijene, a važni su procesi nastajanje zamki, kao i procesi generiranja, migriranja i akumuliranja ugljikovodika (Slika 5). Stavljanjem svih navedenih elemenata i procesa u određeno vrijeme i prostor određuje se kritični moment. Kritični moment ima posebno značenje za naftni sistem budući da čini vremensku točku koja najbolje prikazuje odvijanje procesa generiranja, migriranja i akumuliranja najvećeg dijela ugljikovodika u naftnom sistemu (Barić, 2006), a definira se maksimumom zalijeganja sedimenata u bazenu kao i glavnom fazom generiranja ugljikovodika. U prikazu događaja (*events chart*) naftnog sistema za područje dubokog zalijeganja sedimenata (depocentar ili *kitchen*) vidljiv je odnos kritičnog momenta prema vremenu taloženja matičnih, ležišnih, izolatorskih i pokrovnih stijena, i formiranja zamki, kao i trajanja procesa generiranja, migriranja, akumuliranja i očuvanja ugljikovodika.

Mnogobrojna dosadašnja istraživanja provedena od strane INA-e dokazala su da u Savskoj depresiji postoji srednjo-gornjomiocenski naftni sistem. Dokazane matične stijene su sarmatsko-badenski (gornji dijelovi Prečec formacije) i donjopanonski (Prkos formacija) tamno sivi do crni lapori, kalcitni lapori i laporoviti vapnenci taloženi u anoksičnom do suboksičnom okolišu (Troskot-Čorbić i dr., 2009). Organska je tvar generalno algalnog podrijetla obogaćena bakterijskom biomasom, s manjim udjelom terigenog materijala –

uglavnom kerogen tipa II: za sarmat-baden (sporadično I-II i II-III), prosječan TOC je 1,37% i prosječan do visok početni vodikov indeks (HI_0) 550-620 mg HC/g TOC; za d. panon prosječan TOC je 1,3% i prosječan do visok HI_0 580-650 mg HC/g TOC. S ukupnim generativnim potencijalom (S_1+S_2) od prosječno 7 mg HC/g stijene, ove matične stijene klasificirane su kao dobre (Troskot-Čorbić i dr., 2009).



Slika 5 Migracija i akumulacija ugljikovodika u elementima PS-a (modificirano prema Tissot i Welte, 1984)

Ekspulzija nafte (otpuštanje, istiskivanje) iz sarmatsko-badenskih matičnih stijena započela je krajem pontica i traje još i danas, a nafta je otpuštena iz matičnih stijena u početnom do srednjem stupnju katageneze (u ranoj do srednjoj zrelosti). Formiranje zamki započelo je tijekom badena i završilo krajem pontica nakon sinsedimentacijske ekstenzije bazena. Ležišne i pokrovne stijene kronostratigrafski se protežu od donjeg miocena do kraja pontica.

U ovome radu geokemijsko modeliranje bušotine A-1 je izvedeno u programu PRA BasinMod® 2014. kao jednodimenzionalno (1D) modeliranje. Model bušotine A-1 uklupljen je u novoizrađeni regionalni model Savske depresije unutar kojeg je modelirano više od 150 prostornih točaka – bušotina i tzv. TP-a, *test points*. U tom je modelu modelirana i karpatska litostratigrafska jedinica (donji dio Prečec formacije) kao matična stijena na dijelu istražnog prostora. To znači da je uz dokazani srednjo-gornjomiocenski naftni sistem, modeliran i donjomiocenski.

Potrebni podaci koji su korišteni za modeliranje su stratigrafske i seizmičke odredbe litostratigrafskih jedinica, laboratorijski geokemijski i petrografski podaci, podaci dobiveni tijekom elektrokarotažnih mjerenja (temperatura – BHT) kao i petrofizikalnim analizama i dr. Na temelju takvog modela možemo razumjeti naftni sistem kojeg istražujemo.

5. Metode karakterizacije organske tvari

U radu su korišteni rezultati laboratorijskih ispitivanja organske tvari u bušotini A-1: fizikalno-kemijske analize nafte i geokemijske analize nafte i matičnih stijena (bitumena i kerogena) u uzorcima jezgara i krhotina iz isplake.

Podaci korišteni u diplomskom radu kao rezultat analiza opisanih u ovom poglavlju, objavljeni su u izvješćima koja su dio Fonda stručne dokumentacije INA-e.

5.1 Fizikalno-kemijske analize nafte

U svrhu karakterizacije nafte, glavne fizikalno-kemijske analize koje se danas vrše na njezinim uzorcima su **gustoća** mjerena na 15 °C (g/mL i u °API), zatim **točka tečenja** (°C), te **viskoznost** na 25 °C koja može biti dinamička (mPa*s) i kinematička (mm²/s). Također se mjere i **količina krutih parafina** (mas. %) i **sadržaj sumpora** (mas. %).

5.2 Geokemijske analize matičnih stijena

Geokemijski parametri dobiveni geokemijskim analizama matičnih stijena presudni su ulazni podaci za modeliranje u BasinMod-u. Osnovni parametar je količina organskog ugljika (**Corg ili TOC - Total Organic Carbon**) dobivena mjerenjem uzoraka na LECO uređaju, ili iz seta podataka dobivenih putem Rock Eval pirolize. Obje metode su pirolitičke, što znači da se samljeveni stijenski uzorak spaljuje pri određenim temperaturnim programima, a plinovite produkte pirolize hvataju i bilježe posebni detektori.

Mjerenje TOC-a na LECO uređaju vrši se na uzorcima krhotina iz isplake uzetih svakih 20 m duž profila bušotine, u intervalu unutar kojeg se očekuje naći matične stijene, kao i na ciljanim uzorcima jezgara.

Rock eval piroliza ključna je *screening* metoda dobivanja niza geokemijskih parametara koji su potrebni za karakterizaciju matičnih stijena pa tako i za rad u BasinMod-u. Podvrgavanjem uzoraka konstantnom porastu temperature simuliraju se uvjeti zalijeganja organske tvari u podzemlju kroz geološko vrijeme. Mjerenja se vrše na uzorcima koji su

pokazali povišenu vrijednost TOC-a dobivenu na LECO uređaju ($>0,3\%$ TOC-a) i pokazuju razne karakteristike organske tvari koja se nalazi unutar stijenskog matriksa.

Sljedeći parametri su izmjereni Rock Eval pirolizom: TOC izražen u mas. %, **S₁** (mg HC/g stijene) kao podatak o već slobodnim, otpuštenim ugljikovodicima, zatim **S₂** (mg HC/g stijene) kao podatak o pirolitički otpuštenim ugljikovodicima uslijed termičkog krekiranja kerogena, koji je mjera kvalitete organske tvari i njenog generativnog potencijala (posredno tipa kerogena). **S₃** (mg HC/g stijene) je pokazatelj količine oslobođenog ugljik (IV) – oksida (CO_2), odnosno mjera količine kisika u organskoj tvari, a parametar **T_{max}** ($^{\circ}\text{C}$) ili maksimalna pirolitička temperatura je temperatura pri kojoj se odvija maksimalno generiranje ugljikovodika pirolitičkim krekiranjem kerogena i ukazuje na zrelost organske tvari.

Iz mjerenih parametara dobiveni su izvedeni parametri: **HI** – vodikov indeks (mg HC/g TOC), **OI** – kisikov indeks (mg HC/g TOC), **PI** – produkcijski indeks ili transformacijski odnos dobiven formulom S_1/S_1+S_2 , te omjer **S₂/S₃** kao indeks tipa ugljikovodika, odnosno vrste prisutnog kerogena.

Uzorci u laboratoriju podvrgnuti su i mikroskopskoj analizi organske tvari, odnosno organskoj petrografiji i palinofacijsnoj analizi. Svrha tih analiza je određivanje vrste organske tvari određivanjem tipa macerala (npr. alginit, liptinit, vitrinit, inertinit, amorfna organska tvar), odnosno vrste kerogena. Nakon toga se procjenjuje termička zrelost organske tvari na mikroskopskim preparatima izoliranog kerogena i na palinološkoj organskoj tvari. Određivanje vrste, odnosno kvalitete organske tvari i njezine zrelosti ovim optičkim ispitivanjima puno je točnije od rezultata Rock Eval pirolize, ali zahtijeva i puno više vremena te se radi samo na reprezentativnim uzorcima (uglavnom iz jezgara).

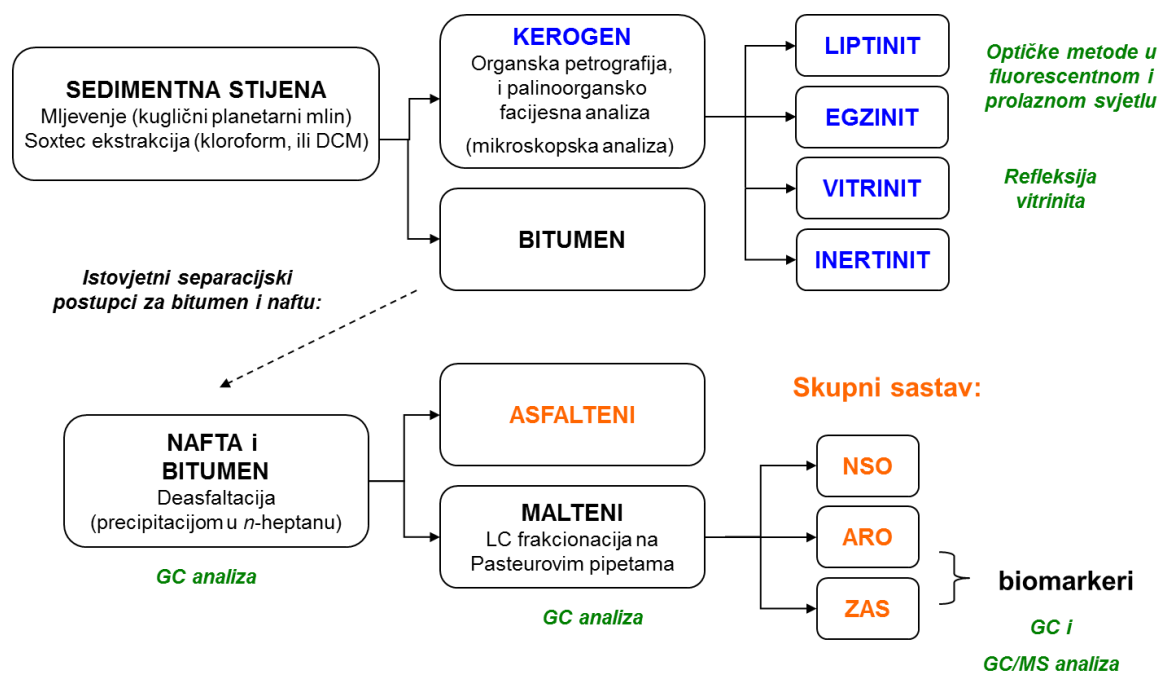
Određivanje refleksije vitrinita (**% Ro**) vrši se na zrnima terestričkog, organskog podrijetla, odnosno od ostataka vaskularnih biljaka. Termička zrelost vitrinitnih zrna mjeri se intenzitetom reflektiranog svjetla s preparata u uljnoj emerziji. Ovaj parametar termičke zrelosti je najvažniji parametar i osnova je za kalibraciju ostalih termičkih parametara, kao i za kalibraciju termičke povijesti bazena prilikom modeliranja u BasinMod-u. Općenito, zrelost matične stijene ili ugljikovodika izražavamo u **% Ro**.

Termički alteracijski indeks (**TAI**) se za razliku od refleksije vitrinita određuje na lipoidnim zrnima algalnog i bakterijskog podrijetla – prazinoficeja, zatim na peludi i svim vrstama amorfne organske tvari. Termička zrelost liptinitnih zrna mjeri se tipom i

intenzitetom njihovog obojenja u plavom fluorescentnom svjetlu kojim se obasjava preparat, kao i njihovim značajkama u prolaznom svijetlu.

5.3 Geokemijske analize nafte i bitumena

Geokemijske analize u svrhu karakterizacije nafte i bitumena obuhvaćaju brojne analitičke tehnike od kojih je najvažnija plinskokromatografska analiza (GC). Za GC analizu nafte i bitumena pogodni su uzorci tzv. cjelovite nafte ili bitumena (*whole oil*, *whole bitumen*) ili uzorci njihovih tzv. alkanskih frakcija, odnosno frakcija zasićenih ugljikovodika (ZAS). Shema analitičkih postupaka s površinskim i bušotinskim uzorcima stijena, te s naftom i bitumenom u organskoj geokemiji prikazana je na slici 6.



Slika 6 Shema postupaka s površinskim i bušotinskim uzorcima stijena, te s naftom i bitumenom u organskoj geokemiji (modificirano prema Blažeković Smojić, 2011)

Rezultat GC analize cjelovite nafte (*whole oil*) te alkanskih frakcija (ZAS) nafte i su njihovi kromatogrami, odnosno plinskokromatografski profili. Takav analitički zapis sadrži informacije o očuvanosti ispitivanog ugljikovodika, zatim o njegovoj zrelosti te o podrijetlu i taložnom okolišu biomase od koje je potekao. Na plinskokromatografskim profilima određuju se su brojni geokemijski parametri, poput raspodjele n-alkana i indeksa preferiranih ugljikovih atoma (CPI – *Carbon Preference Indeks*), zatim odnosa pristana i fitana (to su jedini

biomarkeri vidljivi ovom tehnikom), te njihovog odnosa sa susjednim n-alkanima (Pr/nC_{17} i $\text{Ph}/\text{n}/\text{C}_{17}$) i brojni drugi. Primjena ovih parametara i interpretacija rezultata na uzorcima opisana je dalje u radu.

Tehnika plinske kromatografije temelji se na odvajanju pojedinih skupina spojeva iz vrlo kompleksne organske smjese (nafte) prema njihovim temperaturama vrelišta. Vrlo mala količina uzorka ($0,5 \mu\text{L}$) putuje kroz vrlo tanku i vrlo dugačku nepolarnu kapilarnu kolonu iznutra obloženu tankim filmom stacionarne faze ($0,5 \mu\text{m}$) u kojoj se uzorak podvrgava postupnom povećavanju temperature $60\text{--}320^\circ\text{C}$ kroz odgovarajući temperaturni program. Smjesa se na koloni selektivno zadržava i postupno razdjeljuje, te na kraju kolone u plameno-ionizacijski detektor izlaze prvo lako hlapljive komponente s niskim vrelištem (niskomolekularne), a na kraju one teškohlapljive s najvišim vrelištem (viskomolekularne).

Spojevi se registriraju na plameno-ionizacijskom detektoru (FID) kao pikovi i identificiraju metodom otiska prsta (*fingerprint*) na osnovi (od ranije poznatih) vremena zadržavanja, odnosno temperatura vrelišta. Relativni intenziteti pikova odražavaju koncentracije pojedinih komponenata. Ispis se računalno obrađuje kako bi se iskazali kvantitativni odnosi među pojedinim pikovima, odnosno određeni geokemijski parametri.

5.4 Analize biomarkera i stabilnih izotopa

Kompleksne organske komponente u matičnim stijenama ili sirovoj nafti s minimalno izmijenjenom strukturom u odnosu na izvorne organske molekule u živim organizmima nazivaju se kemijski fosili, molekularni fosili ili biomarkeri (Barić. 2006). Biomarkeri su spojevi koji su u skeletu svoje strukture zadržali prepoznatljiv odraz svog biološkog prekursora. Svrstavamo ih u specifične parametre.

Biomarkeri se nalaze u stabilnoj tzv. C_{15+} frakciji nafte i bitumena, u njihovim alkanskim (ZAS) i aromatskim (ARO) frakcijama i zato su vrlo pouzdani indikatori podrijetla biomase, zrelosti organske tvari, te okoliša u kojem se ishodišna biomasa taložila, unatoč vrlo malim količinama u kojima su sadržani u sedimentu (Peters i Moldowan, 1993).

ZAS i ARO frakcije nafte i bitumena analiziraju se dodatnom separacijskom tehnikom; vezanim sustavom plinska kromatografija – spektrometrija masa (GCMS), u svrhu ispitivanja biomarkera. Ovaj instrument, uz razlučivanje smjese spojeva plinskom kromatografijom

dodaje i identifikaciju pojedinih spojeva spektrometrijom masa. Tako pojedine specifične mase (m/z) imaju svoje kromatograme, odnosno fragmentograme masa na kojima također metodom otiska prsta (*fingerprint*) možemo identificirati važne spojeve, izmjeriti njihove relativne koncentracije i dobiti specifične geokemijske parametre. GSMS analize korištene u ovom radu provedene su na alkanskim frakcijama nafte i bitumena

U svrhu karakterizacije organske tvari koja je dala naftu u bušotini A-1, a posebno genetske korelacije te nafte i bitumena iz matičnih intervala u bušotini, u ovom su radu korišteni osnovni i najvažniji biomarkeri koji su predmet istraživanja u naftnoj geokemiji, a pripadaju skupinama terpana i sterana.

Kao specifični geokemijski parametri, u ovom su radu korišteni i rezultati analiza stabilnih izotopa ugljika $\delta^{13}\text{C}$ ($\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$) na uzorcima kerogena, bitumena i nafte iz bušotine A-1. Općenito, to su najčešće korišteni izotopi u interpretaciji organske tvari (Barić, 2006).

Izotopi su atomi istog elementa različite mase zbog različitog broja neutrona u jezgri. Izotopi istog elementa razlikuju se po svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima što uvjetuje njihovu različitu zastupljenost i međusobne odnose u prirodnim medijima kao što su voda, zrak, tlo, biljke, životinje itd., a to nazivamo izotopnim efektima. Kinetički izotopni efekt je uvjetovan brzinom kemijske reakcije: laganiji izotopi uvijek stvaraju slabije veze u molekulama, što uzrokuje bržu kemijsku reakciju u odnosu na teže izotope. Konačni rezultat su produkti reakcija obogaćeni laganijim izotopima uslijed kinetičke frakcionacije.

Uspoređivanjem navedenih dvaju izotopa ugljika s PDB standardnim uzorkom za iste izotope (*PeeDee Belemnite* = PDB) određuje se ugljikov izotopni sastav (izražen u $\delta^{13}\text{C}$ vrijednostima). Dobivene $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti se koriste u naftnoj geokemiji za interpretaciju podrijetla organskih i anorganskih spojeva, određivanje taložnih okoliša i genetska povezivanja koja proizlaze iz usporedbe tih vrijednosti (Barić, 2006).

6 Metode rada

6.1 Određivanje granica formacija

Kako bi se odredile granice formacija promatraju se točke u prostoru. Točnije, pomoću EK podataka iz bušotine ilustrativno se izdvajaju litostratigrafske formacije kojima se potom pomoću bio- ili kronostratigrafskih odredbi dobivenih u laboratoriju (npr. mikropaleontološka odredba) pridružuje geološka starost.

Bušotine se zatim međusobno koreliraju na osnovi tih utvrđenih formacija, povezivanjem istovjetne litologije iste kronostratigrafske pripadnosti, kako bih se s tom korelacijom kalibrirali (definirali) seizmički profili na kojima su također prepoznatljivi geofizički (uglavnom litostratigrafski) reperi – „masni“ dobro vidljivi horizonti, koji bi se trebali preklopiti, odnosno podudarati sa EK markerima, a najčešće su to dobro vidljive diskordancije.

6.1.1 Primjena elektrokarotažnih dijagrama

Karotaža obuhvaća razna geofizička mjerenja u bušotinama kojima se utvrđuju svojstva probušenih stijena i naslaga. Najčešća geofizička mjerenja u bušotinama su mjerenja **električne otpornosti ili vodljivosti stijena** kojom se utvrđuju granične vrijednosti zrelosti matičnih stijena i njihove produktivne efektivne debljine, **električnog (spontanog) potencijala** kojom se utvrđuju propusne i nepropusne stijene, **neutronske poroznosti** kojom se uočava se razlika u kompakciji između organskom tvari siromašnih sedimenata i matičnih stijena, te **spektra prirodne radioaktivnosti**, gdje je povišena koncentracija urana u zoni matične stijene posljedica njegove apsorpcije od strane morskog planktona koji gradi većinu organske tvari u matičnim stijenama (Vulama, 2009).

Markerni slojevi ili horizonti koriste se za kartiranje jedinica litostratigrafskog sustava. Obično ih predstavljaju relativno tanki slojevi koji imaju veliku rasprostranjenost. Na području hrvatskog dijela Panonskog bazena utvrđen je čitav niz EK markera koji odjeljuju formacije u pojedinim depresijama i članove unutar formacija. Oni su zapravo prepoznatljivi motivi na krivuljama navedenih mjerenih karakteristika u sklopu elektrokarotažnih dijagrama,

odnosno prema ponavljanju nizova odklona sličnih vrijednosti (Cvetković, 2014). Tako su za šire istražno područje definirani slijedeći stratigrafski pikovi, odnosno granice formacija:

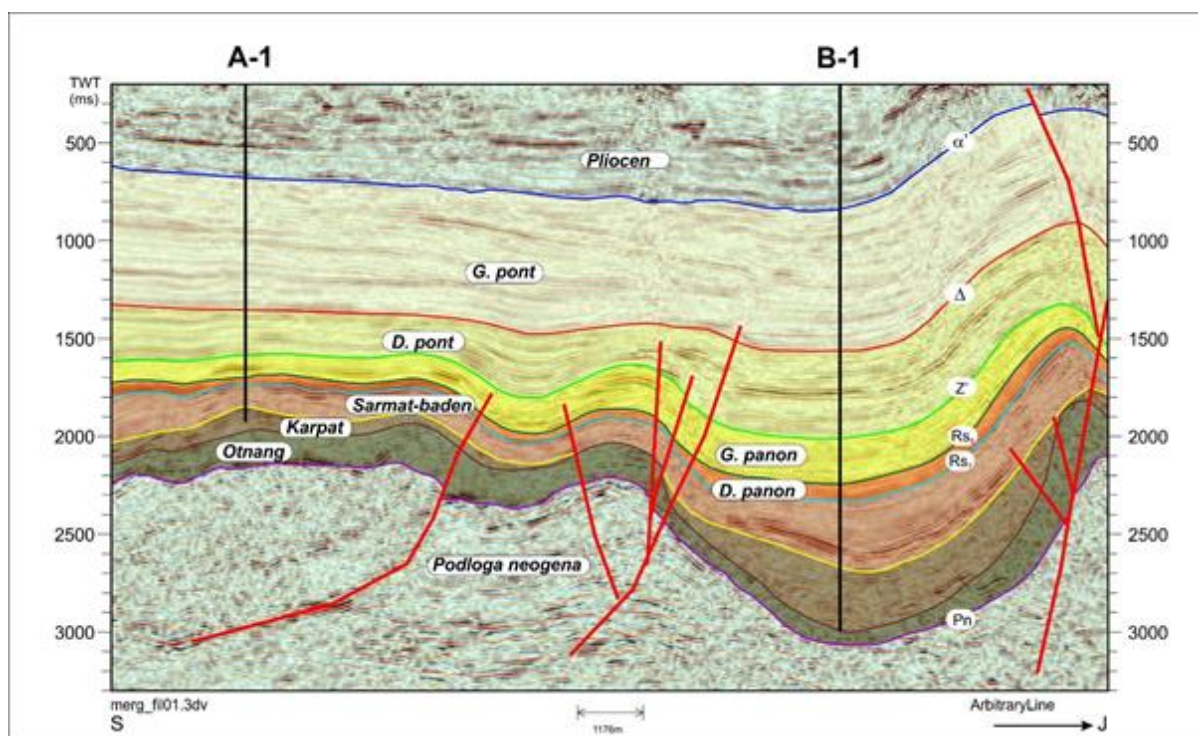
- marker α – krovina Široko Polje formacije, podina Lonja formacije;
- marker R ϕ – krovina Kloštar Ivanić formacije, podina Široko Polje formacije;
- marker Z – krovina Ivanić Grad formacije, podina Kloštar Ivanić formacije;
- marker Rs₅ – krovina Prkos formacije, podina Ivanić Grad formacije;
- marker Rs₇ – krovina Prečec formacije, podina Prkos formacije;
- krovina karpatskih naslaga/podina badenskih (Prečec formacija);
- krovina otnanških naslaga/podina karpatskih (Prečec formacija);
- PN, odnosno podloga neogenskog sedimentnog kompleksa/podina Prečec formacije.

6.1.2 Primjena seizmičkih profila

Interpretacija seizmičkih horizonata izvedena je u aplikaciji Seisworks (Landmark). Izrađeni su seizmički profili i dubinske strukturne karte na području tektonske jedinice „Duboka Sava” po interpretiranim seizmičkim horizontima podudarnim s navedenim EK markerima.

Kvaliteta seizmike je u dubljim djelovima bila osjetno lošije u odnosu na pliće pa je interpretacija krovine karpata/podine badena i krovine otnanga/podine karpata predstavljala veći izazov. Naime, navedene se geološke granice ne mogu utvrditi na karotažnim mjerenjima u bušotinama, jer je vrlo malo bušotina nabušilo te naslage. Tako su jedini dostupni podaci bili stratigrafske analize jezgara sa ograničenog broja bušotina u kojima je procijenjena starost sedimenata – pikovi. Glavne smjernice prilikom interpretacije su bili pouzdani horizonti te geološka logika.

Na Slici 7 prikazan je interpretirani seizmički profil kroz bušotinu A-1 na antiklinali i bušotinu B-1 u depocentru, odnosno pretpostavljenu zonu generiranja najveće količine nafte u tom području.



Slika 7 Interpretirani seizmički profil kroz bušotinu A-1 i pretpostavljeni depocentar sa bušotinom B-1

6.2 Bazensko modeliranje bušotine A-1 i šireg istražnog područja

Bazensko modeliranje služi kako bi smanjili rizik neuspjeha u istražnom prostoru, na način da u programu modeliramo geološke procese sedimentnog bazena u vremenu i prostoru. Za ovaj rad koristio se program BasinMod® 2014 PRA, Inc.

Bazensko modeliranje je modeliranje niza procesa koji obuhvaćaju generiranje ugljikovodika, njihovu ekspulziju, migraciju, hvatanje u zamku i očuvanje. Prvi korak je modeliranje taložnog bazena što obuhvaća širi geološki okvir, povijest taloženja cijele litološke sekvencije. Sljedeći korak je modeliranje jednog ili više naftnih sistema koji mogu biti prisutni u tom bazenu, odnosno otkrivanje povijesti ugljikovodika unutar pojedinog naftnog sistema.

Modeliranje naftnog sistema započinje modeliranjem termičke zrelosti taložnog prostora što znači da moramo definirati zrelost organske tvari (na temelju termičkih indikatora), generiranje ugljikovodika i njihovu destrukciju, odnosno krekiranje nafte u plin. Pri tome je presudno definirati današnje temperature u bazenu, kao i dobro pogoditi kakva je bila

termička povijest bazena (vrijeme i doseg ekstenzijskih i kompresijskih tektonskih procesa, pojava vulkanizma itd.).

Ulazni podaci za rad u BasinModu su stratigrafski, seizmički, kao i svi laboratorijski geokemijski paleontološki i petrografske podaci iz izvještaja o bušotini. Tu su još i podaci iz izvještaja dobiveni tijekom elektrokarotaznog mjerenja (BHT) i petrofizikalnim analizama u laboratoriju, kao i podaci dobiveni ispitivanjem u otvorenom (DST) i zacijevljenom kanalu bušotine (remontna ispitivanja) na temelju kojih se zaključuje o propusnosti, poroznosti i tlaku u bušotini. Kako bi model bio što precizniji poželjno je da za svaku bušotinu podaci budu što potpuniji i da ih ima što više. Bitno je za napomenuti da su podaci u modelu točkasti. Za kvalitetno modeliranje nekog istražnog prostora potrebno je napraviti što više 1D modela bušotina za koje postoje geokemijski podaci, osobito o zrelosti.

6.2.1 Odabir i unos podataka u BasinMod®

Rad je započeo kreiranjem projekta u programu BasinMod upisom bušotina koje će se modelirati. Testne točke (*test points* TP-ovi) smještene su kasnije u duboke zone istražnog prostora vidljive na seizmičkim profilima. Upis bušotine A-1 započeo je s unošenjem geografskih kordinata, nadmorske visine, ukupne dubine te odabranim vremenom od kada želimo da simulacija krene. Ista projekcija, odnosno koordinatni sustav i elipsoid odabrani su za cijeli projekt. Nadmorska visina bušotine A-1 iznosi 98,45 m, ukupna dubina bušotine 2600 m (dubina po bušećim cijevima), a početno vrijeme simulacije modela namješteno je na prije 18,3 milijuna godina. Sljedeći korak bio je unijeti geokemijske podatke dobivene pirolizom, od kojih je najvažniji TOC (objašnjeno u poglavlju 5.2). Pirolitički podaci rađeni po dubini bušotine uvelike olakšavaju shvatiti kako se povijest te točke u prostoru odvijala.

Model je konstruiran pomoću tzv. „evenata“ (događaja, posljedica promjena uvjeta taloženja) koji se odnose na litostratigrafske osobine naslaga (formacije) određene dubinom/debljinom taloženja unutar bazena kroz geološko vrijeme. Upisuju se u tzv. stratigrafsku tablicu s točnim dubinama krovina/podina („pikovi“) i kronostratigrafskim podatkom završetka taloženja pojedine formacije u milijunima godina (*end age*). U kalkulaciju su ušli i hijatusi i erozijski događaji gdje je bilo potrebno procijeniti debljinu

erodiranih naslaga i vrijeme trajanja da bi izračun bio što točniji. Za to su ključne stratigrafske, karotažne i seizmičke odredbe granica formacija objašnjene u poglavlju 6.1.

U model je upisano 11 formacija u stratigrafskom slijedu od najstarijeg Temelnog gorja (paleozojske starosti) koje predstavlja dno bazena, zatim hijatusi koji odgovaraju razdobljima mezozoika i paleogena, miocenski taložni slijed s naslagama nastalim tijekom otnanga, karpata, sarmat-badena, donjeg Panona, gornjeg Panona, donjeg Ponta, gornjeg Ponta i najmlađim pliocenskim. Kraj taloženja sarmat-badena obilježen je vidljivom diskordancijom Rs₇ (erozijski događaj).

Svakom „događaju“ pridodana je i odgovarajuća litologija naslaga preuzeta iz baze Landmark. Litološki sastav formacija korištenih u ovom modelu je specifičan za svaku formaciju, a varira od bušotine do bušotine što uvelike utječe na rasprostiranje toplinskog toka (*heath flow* HF), poroznosti, propusnosti, stoga je točno opisivanje litoloških osobina naslaga presudno za vjerodostojnost modela.

Svakoj se formaciji treba dodijeliti karakteristika naftnog sistema, odnosno odabrati je li to matična stijena (*source rock*), ležišna (*reservoir*) ili izolatorska (*seal*), ili možda ima istovremeno dva ili sva tri ova svojstva. Matičnoj stijeni potrebno je dodijeliti vrstu kerogena (tip I, II ili III) ili mješavinu kerogena (*kerogen mix*) npr. kombinaciju od 70% tipa II i 30% tipa III, što već najviše naviše odgovara kinetici organske tvari u toj formaciji. To se može utvrditi iz podataka Rock Eval pirolize TOC, HI, Tmax i iz maceralnog sastava dobivenog optičkim ispitivanjem, koji govore o količini i kvaliteti organske tvari (objašnjeno u poglavlju 5.2). U istu tablicu potrebno je još dodati i izmjereni TOC ili još bolje početni TOC organske tvari (za matične formacije) koji govori o izdašnosti matične stijene prije početka katageneze, odnosno kada je još bila nezrela – početni generativni potencijal. Ovo su ključni parametri za prikaz kinetike u modelu, i konačno količine i vrste generiranih ugljikovodika danas.

Za matične stijene potrebno je još dodati i njihov odnos lapora i pješčenjaka, odnosno N/G parametar (*net to gross*) koji nam kaže kolika je stvarna debljina matičnog intervala unutar cijele formacije koju smo proglasili matičnom.

Temperaturna povijest bazena igra ključnu ulogu kod modeliranja zrelosti. Današnja temperatura na površini bušotine je srednja godišnja temperatura određena geografskim položajem. Površinsku paleotemperaturu kakva je bila kroz geološku povijest, program računa preko podataka o kretanju kontinenata (paleokoordinate bušotine A-1 u vremenu simulacije

modela). Na površinsku temperaturu imaju utjecaj i podaci o paleorazini mora (iz baze programa), i podaci o dubinama mora (paleobatimetrija) u vrijeme taloženja pojedinih formacija, a njih je potrebno unijeti na temelju interpretacije taložnog okoliša.

BHT (*bore hole temperature*) ulazni je podatak koji nam govori kolika je današnja temperatura na određenim dubinama u bušotini. Taj podatak će poslužiti kako bi se odredio današnji podzemni toplinski tok. Toplinski tok je umnožak geotermalnog gradijenta u bušotini (trend porasta temperature s dubinom) i toplinske vodljivosti pojedine formacije (svojstvo dodijeljene litologije). BHT podaci dobiveni su DST analizama u remontnim radovima, ili hidrodinamskim mjerenjima (HDM), te su za ovaj rad očitane iz izvještaja o tim analizama.

Izračun toplinskog toka kroz povijest temeljio se na „Steady State“ modelu, gdje je za cijeli istražni prostor odabrana slična temperaturna povijest. U periodu riftinga savskog bazena vladale su povišene temperature koje po završetku sinriftne faze padaju i nastupa postupno hlađenje bazena. Današnji toplinski tok određen je za svaku bušotinu posebno pomoću BHT podataka.

Nakon unosa ovih podataka, odabiru se metode kompakcije, smanjenja poroznosti, ekspulzije ugljikovodika, odnosno različiti algoritmi po kojima će program matematički računati zrelost sedimentne sekvencije. Na temelju svega do sada unešenog i podešenog u modelu program računa zrelost metodom „LLNL Easy Ro“. Generalno, zrelost se mijenja eksponencijalno s promjenom temperature, a linearno u odnosu na vrijeme. Modelirana zrelost prikazana je (računskom) krivuljom na dubinskom trendu, odnosno profilu zrelosti kroz bušotinu. Također je prikazana i u obliku zona različitih vrijednosti % Ro na vremenskom profilu modela bušotine, tzv. grafu povijesti zalijeganja (prikazano u poglavlju 7.1). Zrelost se dogovorno uvijek izražava u % Ro, i kada je dobivena pomoću drugih termičkih parametara ili matematičkim izračunom, jer se rezultati uspoređuju sa pravom refleksijom vitrinita gdje god je to moguće.

Idući setovi unesenih parametara su upravo podaci refleksije vitrinita Ro i TAI. Ovi mjereni podaci termičke zrelosti imaju izuzetnu važnost za modeliranje jer predstavljaju čvrste podatke o zrelosti – oni su uporišne točke za kalibraciju cijelog modela. Paleotemperaturni podaci, metoda kompakcije pa čak i procijena litoloških osobina naslaga podešavaju se tako da računaska krivulja zrelosti prolazi kroz ove mjerene termičke parametre. Također i krivulja današnje temperature treba prolaziti približno kroz BHT podatke. To je pokazatelj dobrih postavki u modelu.

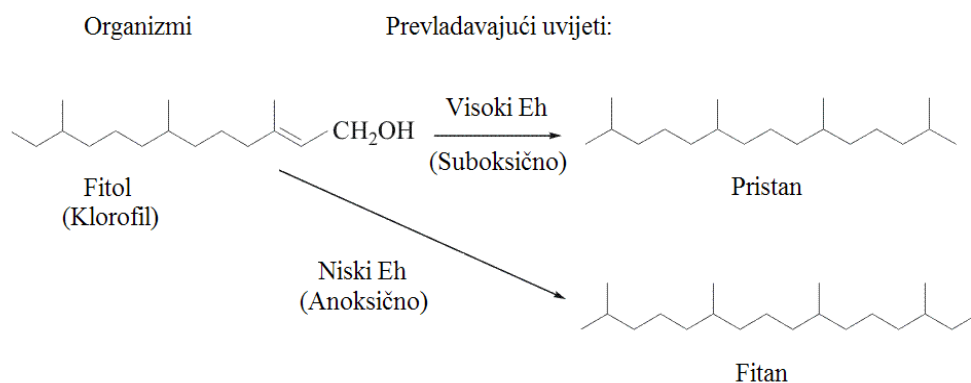
6.2.2 Primjena dubinskih strukturnih karata u modulu BasinView

Dubinske strukturne karte omogućavaju bolji pogled u podzemlje šireg istražnog područja. Generalno se kreiraju sukladno pružanju krovina i podina glavnih matičnih i ležišnih formacija, točnije rečeno sukladno glavnim, seizmički prepoznatljivim horizontima (EK markerima). Kreiranjem projekta u modulu BasinView® 2011 spajaju se svi podaci iz svih 1D modela napravljenim u BasinModu s ovim kartama odnosno seizmičkim „gridovima“ (unose se u formatu Z-MAP). Po tim se „gridovima“ zatim očitavaju npr. termička zrelost područja, transformacijski odnos, ekspulzija, te generiranje ugljikovodika određene matične formacije i brojna druga svojstva koja želimo vidjeti duž cijelog istražnog područja. Rezultati te metode su kasnije prikazani poglavlju 7.

6.2.3 Primjena biomarkera i stabilnih izotopa u korelaciji nafta-matična stijena i u procjeni zrelosti

Biomarkeri

Terpani predstavljaju najzastupljeniju skupinu biomarkera. Među njima su dva najvažnija aciklička izoprenoida (izo-alkana) iz porodice diterpana: pristan (Pr – $C_{19}H_{40}$) i fitan (Ph – $C_{20}H_{42}$), koji su ujedno i jedini biomarkeri vidljivi metodom plinske kromatografije, zajedno sa n-alkanima.



Slika 8 Strukturne formule i uvjeti nastanka pristana, odnosno fitana od klorofila (Blažeković Smojić, 2011)

Njihova najvažnija primjena je određivanje taložnog okoliša (omjer Pr/Ph). U oksičnom ili suboksičnom taložnom okolišu pretežno nastaje pristan, a u anoksičnom (reduktivnom) nastaje fitan (Peters i dr., 2005). U omjeru sa susjednim *n*-alkanima mogu dati informaciju o zrelosti ili biodegradaciji organske tvari (Pr/ nC_{17} i Ph/ nC_{18}): veća zastupljenost izoprenoida od *n*-alkana može biti pokazatelj dijageneze, odnosno rane zrelosti, ali i eventualne biodegradacije organske tvari (Peters i dr., 2005).

Najvažniji među cikličkim izoprenoidima u istraživanjima biomarkera su sterani, te iz porodice triterpana triciklički terpenoidi keilantanske strukture i pentaciklički terpenoidi hopanoidne strukture. Vidljivi su analitičkom tehnikom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GCMS) opisanom u poglavlju 5.4.

Općenito, molekule biomarkera sadrže određeni broj “asimetričnih” C-atoma u lančastim i prstenastim dijelovima svojih struktura. To su točke u kojima je moguća inverzija strukturnog rasporeda atoma i stvaranje enantiomera – dvije strukture iste molekule koje se zrcalno odnose jedna prema drugoj.

Jedinstveno obilježje živih organizama je da tvore molekule koje pokazuju samo jednu konfiguraciju na određenom asimetričnom C-atomu (Peters i Moldowan, 1993). Ta biološka konfiguracija često postaje nestabilna u uvjetima povišene temperature i tijekom katageneze može prijeći u svoju stabilniju geološku konfiguraciju. Zato u istraživanjima biomarkera tragamo za takvim prepoznatljivim izomernim promjenama strukture iz biološke u geološku konfiguraciju u pojedinim organskim spojevima.

Biomarkerski parametri zrelosti temelje se na odnosima među biomarkerima koji ovise o navedenim termičkim promjenama. Različite biomarkerske reakcije zbivaju se u različitim rasponima zrelosti i koriste se za procjenu zrelosti nafte ili bitumena matičnih stijena u odnosu na dubinsko – temperaturni interval generiranja nafte – tzv. naftni prozor. Ovakve procjene su približne jer je većina biomarkerskih parametara više ovisna o temperaturi i vremenu (termički stres), nego o količini generirane nafte (Peters i dr., 2005).

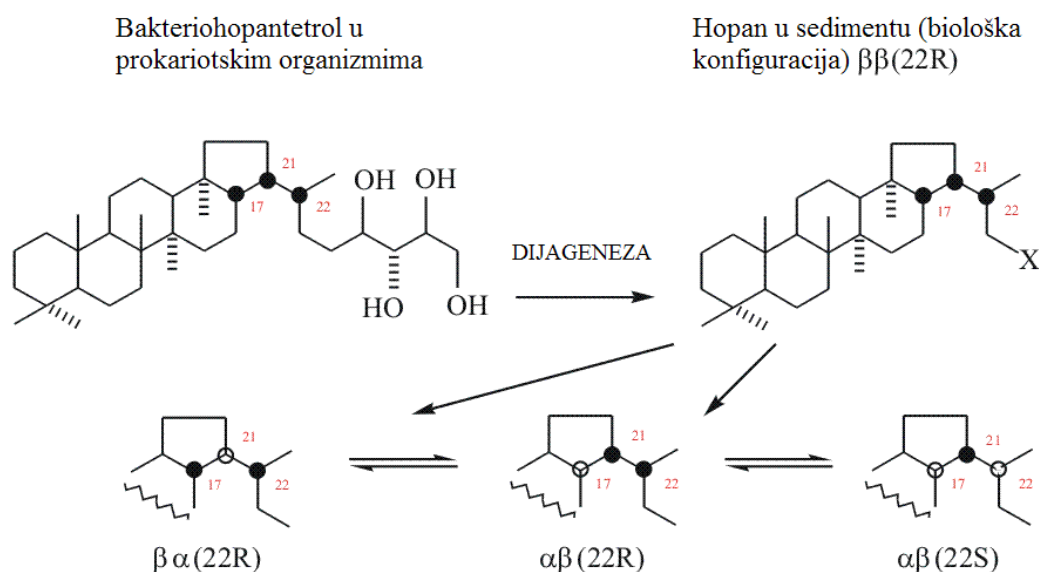
Za procjenu zrelosti u ovom su radu korišteni sljedeći molekularni odnosi:

- izomerizacija hopana C_{32} 22S/(22S+22R); pretvara biološki epimer 22R kroz diagenezu u stabilniji geološki epimer 22S,
- izomerizacija sterana C_{29} $\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R) – pretvara biološki epimer 20R kroz diagenezu u stabilniji geološki epimer 20S;

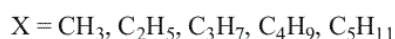
- izomerizacija sterana C_{29} $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ – pretvara biološke epimere $\alpha\alpha$ kroz diagenezu u stabilnije geološke epimere $\beta\beta$;
- omjer $Ts/(Ts+Tm)$ – termički stabilniji Ts (C_{27} 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopan) potiskuje manje stabilnog Tm -a (C_{27} 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopan).

Triciklički terpenoidi (keilantani) su gotovo uvijek morskog podrijetla, nastali su iz bakterijskih membrana i vaskularnih biljaka. GCMS analizom daju karakterističan fragment mase m/z 191. Hopani su pentaciklički terpenoidi sa 27-35 atoma u naftenskoj strukturi koja se sastoji od 4 šestoročlana i 1 peteročlanog prstena. Potječu od bakteriohopantetrola – prekursora iz membrana prokariota (bakterija).

Iz terpanskog fingerprinta (m/z 191) dobivenog GCMS-om računaju se hopanski parametri koji su izvrsni pokazatelji okoliša taloženja i stupnja zrelosti matične stijene. Među njima najčešće se primjenjuju trisnorhopani Ts i Tm te hopanski homologni niz veličine molekula od 30 do 35 C atoma. Parametri tricikličkih terpenoida koriste se kao parametri za genetsko koreliranje nafta-nafta i nafta-matična stijena.

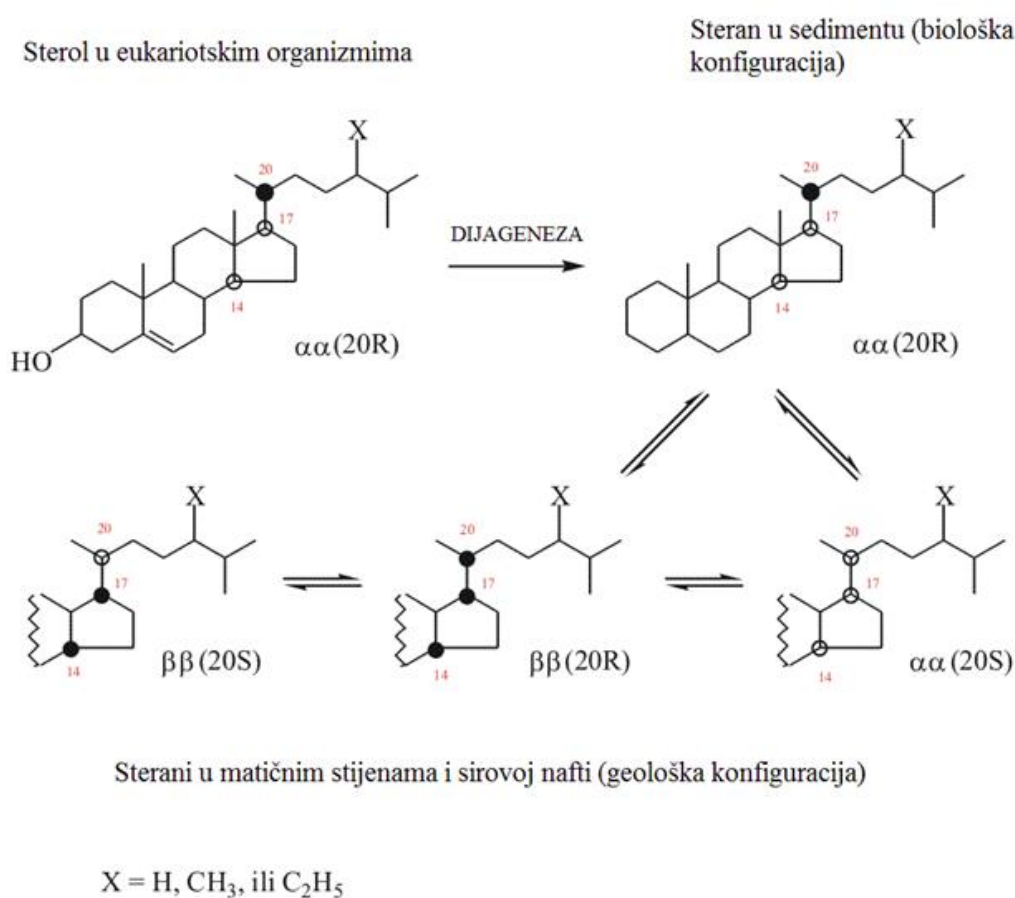


Hopani u matičnim stijenama i sirovoj nafti (geološka konfiguracija)



Slika 9 Strukturne formule i uvjeti nastanka različitih izomera hopana od bakteriohopantetrola (Blažeković Smojić, 2011)

Sterani su tetraciklički spojevi sa 27-35 atoma u naftenskoj strukturi koja se sastoji od 3 šesteročlana i 1 peteročlanog prstena. Potječu od od sterola iz zaštitnog dvosloja membrane i jezgre stanice eukariotskih organizama. Iz steranskog fingerprinta (m/z 217 ili m/z 218) dobivenog GCMS-om računaju se steranski parametri koji su također izvrsni pokazatelji okoliša taloženja i stupnja zrelosti matične stijene. Među njima se najčešće primjenjuju izomeri tri homologa koji pretežno dominiraju u naftama i bitumenima, a to su: kolestan (C_{27}), ergostan (C_{28}) i stigmastan (C_{29}) (Peters i dr., 2005).



Slika 10 Strukturne formule i uvjeti nastanka različitih izomera sterana od sterola (Blažeković Smojić, 2011)

Stabilni izotopi ugljika

Područje vrijednosti stabilnih izotopa ugljika u kerogenu, bitumenu i naftama generalno varira u rasponu od $\delta^{13}C$ -18 do -33 ‰ (Barić, 2006). Ispitivanja su pokazala da su nafte nastale u visokoanoksičnim evaporitskim okolišima uglavnom izotopno teške ($\delta^{13}C \sim -20$ ‰), a prevladavanje izotopa ^{13}C je, osim uvjeta u taložnom okolišu, pokazatelj algalnih

prekursora. Nasuprot tome, visoko parafinske nafte su izotopno laganije (negativnije: $\delta^{13}\text{C} \sim -28 \text{ ‰}$).

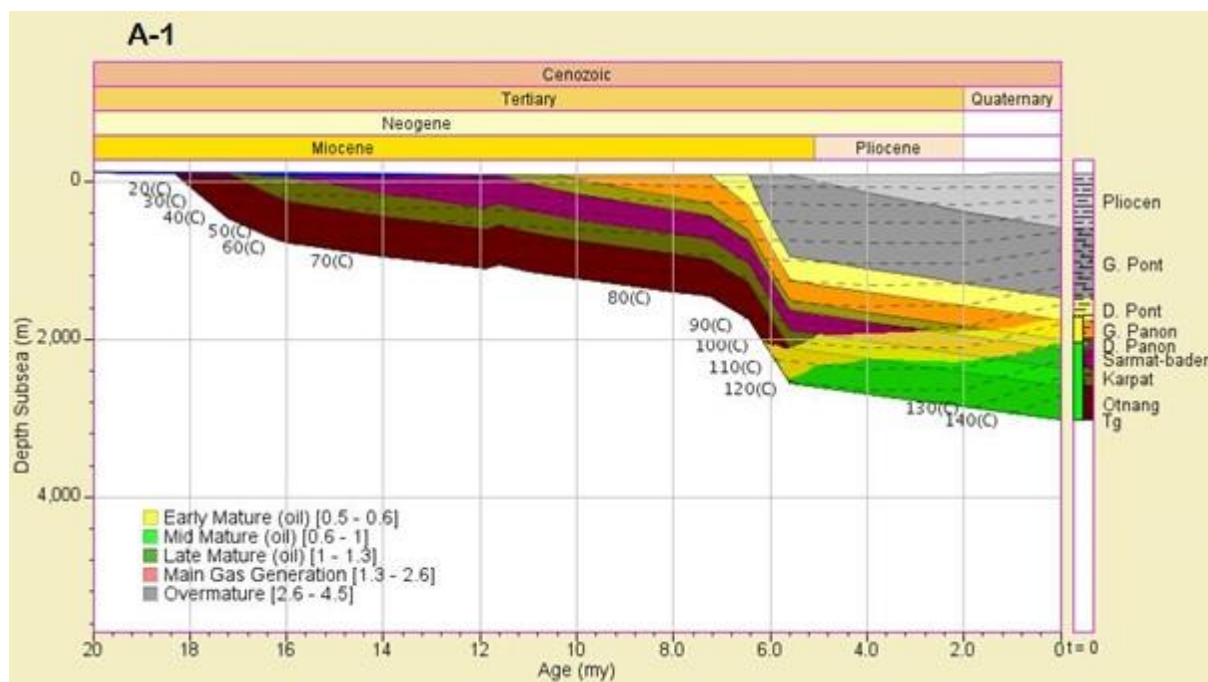
Raspon izotopnih vrijednosti za nafte je uzak ($\delta^{13}\text{C}$ -24 do -28 ‰), i ti parametri nisu dovoljno dijagnostični za korelacije. Stoga se izotopna mjerenja provode na glavnim skupinama spojeva koja su pokazala porast $\delta^{13}\text{C}$ vrijednosti (kretanje u manje negativno) od frakcije ZAS preko ARO ugljikovodika, do NSO i asfaltenskih komponenata te kerogena – za isti izvornu biomasu. Dodatno, termičkim sazrijevanjem postupno se smanjuje količina laganog izotopa ^{12}C i nafte postaju izotopno sve teže (s manje negativnim vrijednostima) (Barić, 2006).

7 Rezultati i diskusija

7.1 Rezultati bazenskog modeliranja

Obradom navedenog seta geokemijskih, geofizičkih, litostratigrafskih i dr. podataka u programu BasinMod, dobiveni su razni modeli i grafički prikazi koji pomoću matematičkih izračuna svih parametara daju sliku događaja u naftnom sistemu, u zadanom vremenu, odnosno od početka sedimentacije bazena do sadašnjeg trenutka.

Jedan od najvažnijih izlaznih podataka je model povijesti zalijeganja (*burial history*) prikazan na slici 11.



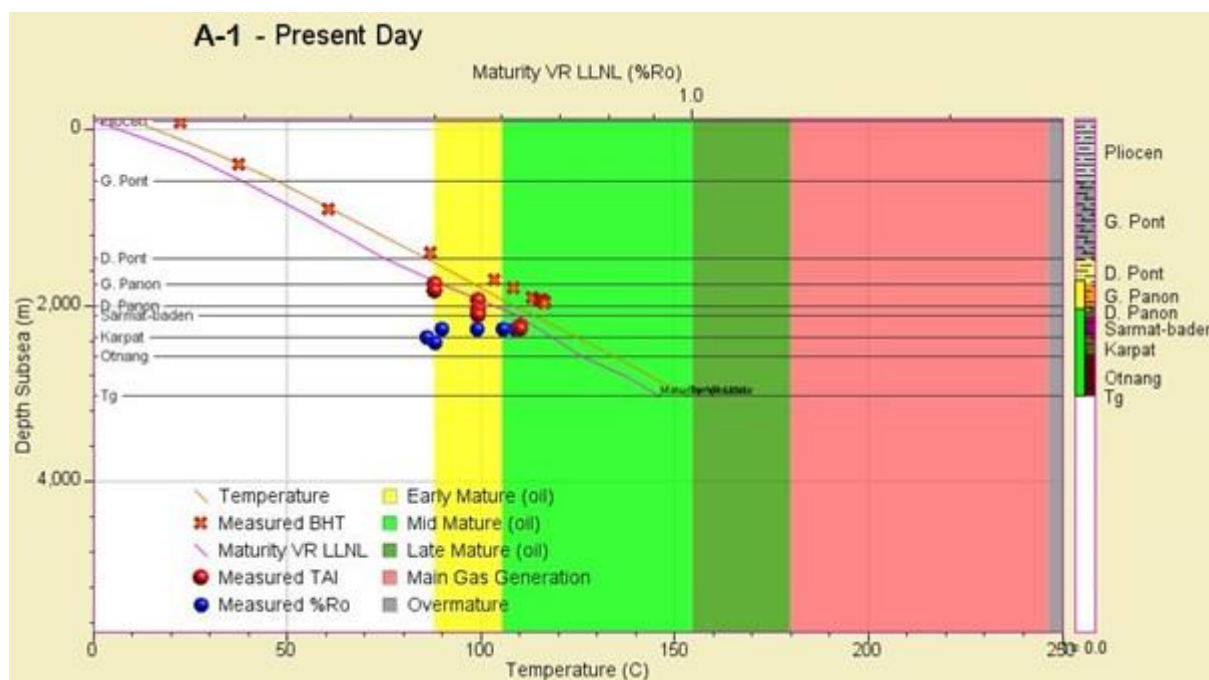
Slika 11 Povijest zalijeganja bušotine A-1 sa zrelosnim prozorima

Povijest zalijeganja prikazuje redoslijed taloženja formacija s njihovim uračunatim debljinama u sedimentacijskom bazenu. Na temelju izračunate zrelosti (kalibrirane mjerenim vrijednostima % Ro i TAI) označeni su dijelovi bazena koji su ušli u određene zrelosne faze, u tzv. zrelosne prozore: rana zrelost 0,5-0,6 % Ro, srednja zrelost 0,6-1,0 % Ro (ulaz u naftni prozor, generiranje nafte), kasna zrelost 1,0-1,3 % Ro (generiranje nafte i mokrog plina) i glavna faza generiranja plina 1,3-2,6 % Ro (ulaz u plinski prozor, generiranje suhog plina).

Budući da je za generiranje nafte i plina ključna organska tvar, najvažnije naslage koje su praćene su one istaložene tijekom **donjeg panona, sarmat-badena i karpata**, kao već utvrđene **matične stijene**.

Modeliranjem formacija u BasinModu mi zapravo modeliramo dobro utvrđene litostratigrafske jedinice od kojih je svakoj dodijeljen pripadajući kronostratigrafski raspon (početak i kraj taloženja), isti kroz cijelo istražno područje. To ne mora biti potpuno točno jer je pojedini litofacijes karakterističan za određene uvjete taloženja koji su u različitim dijelovima bazena mogli vladati s određenim pomakom u geološkom vremenu. Zbog postavki programa, u BasinModu te se razlike ne mogu vidjeti, odnosno određenu formaciju (litostratigrafsku jedinicu) nužno poistovjećujemo s njezinim kronostratigrafskim podatkom. Takvu pogrešku pri modeliranju smatramo zanemarivom.

Kako je Prečec formaciju za potrebe modeliranja bilo potrebno dodatno podijeliti na tri formacije, od kojih dvije matične (karpatske i sarmatsko-badenske starosti) i jednu koja ima ležišno-izolatorska svojstva (otnanške starosti), u INA-i je zbog upisa u BasinMod i lakše operativne komunikacije usvojena jednostavnija terminologija prema kojoj su modelirane formacije dobile nazive po geološkom razdoblju svog taloženja: npr. matična stijena Karpat, Sarmat-baden, D. panon itd. Takvo se nazivlje pojavljuje u grafičkim prilogima.

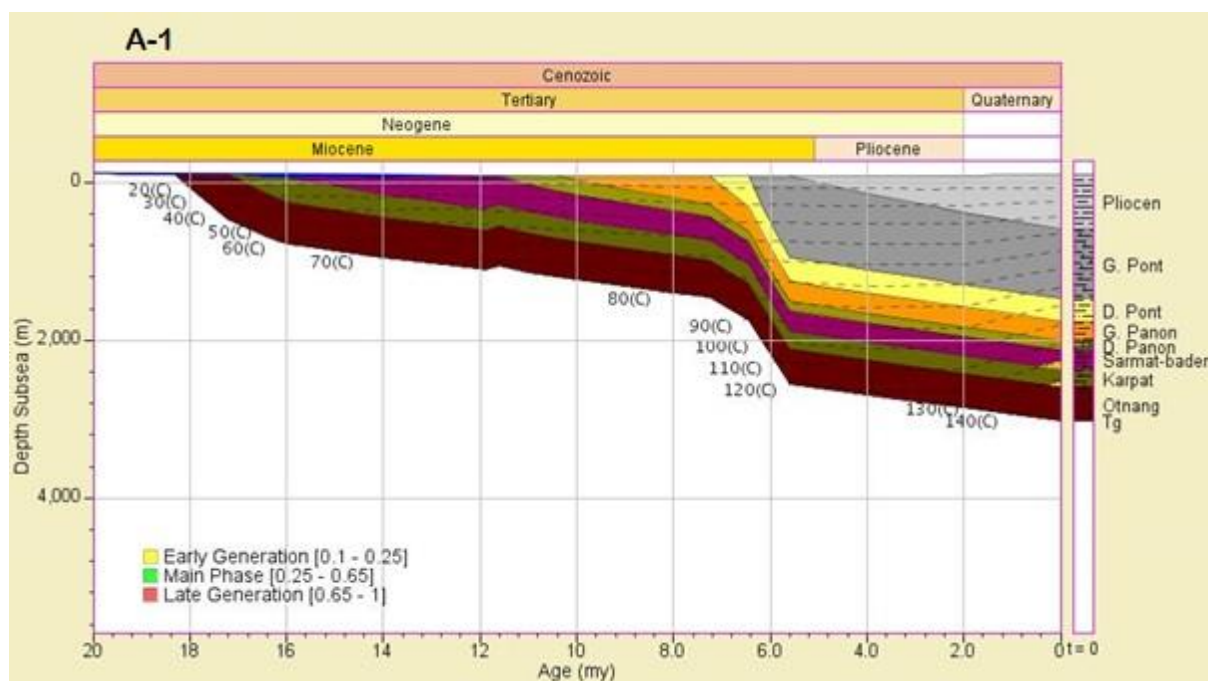


Slika 12 Trend ili profil zrelosti bušotine A-1

Na modelu zalijeganja bušotine A-1 uočeno je da podinski horizont donjopanonskih naslaga ulazi u fazu rane zrelosti prije ~2,6 mil.god., a u fazu srednje zrelosti prije ~0,3 mil.god. Podinski horizont naslaga sarmat-badena ušao je u fazu rane zrelosti prije ~5 mil.god., a u fazu srednje zrelosti prije ~1,6 mil.god. Podinski horizont karpatskih naslaga ušao je u fazu rane zrelosti prije ~5,6 mil.god, te u fazu srednje zrelosti prije ~4 mil.god.

Na trendu ili profilu zrelosti u sadašnjem trenutku (*maturity trend*) možemo vidjeti krivulju temperature u bušotini A-1 i krivulju zrelosti zajedno s parametrima pomoću kojih su kalibrirane. Tako možemo vidjeti i dubine na kojima su dostignute zone zrelosti: rana zrelost na ~1810 m, a srednja na ~2140 m, i sedimentna sekvencija zajedno s krovinom Temelnog gorja završava u naftnom prozoru na dubini od ~3120 m (seizmička interpretacija prostora).

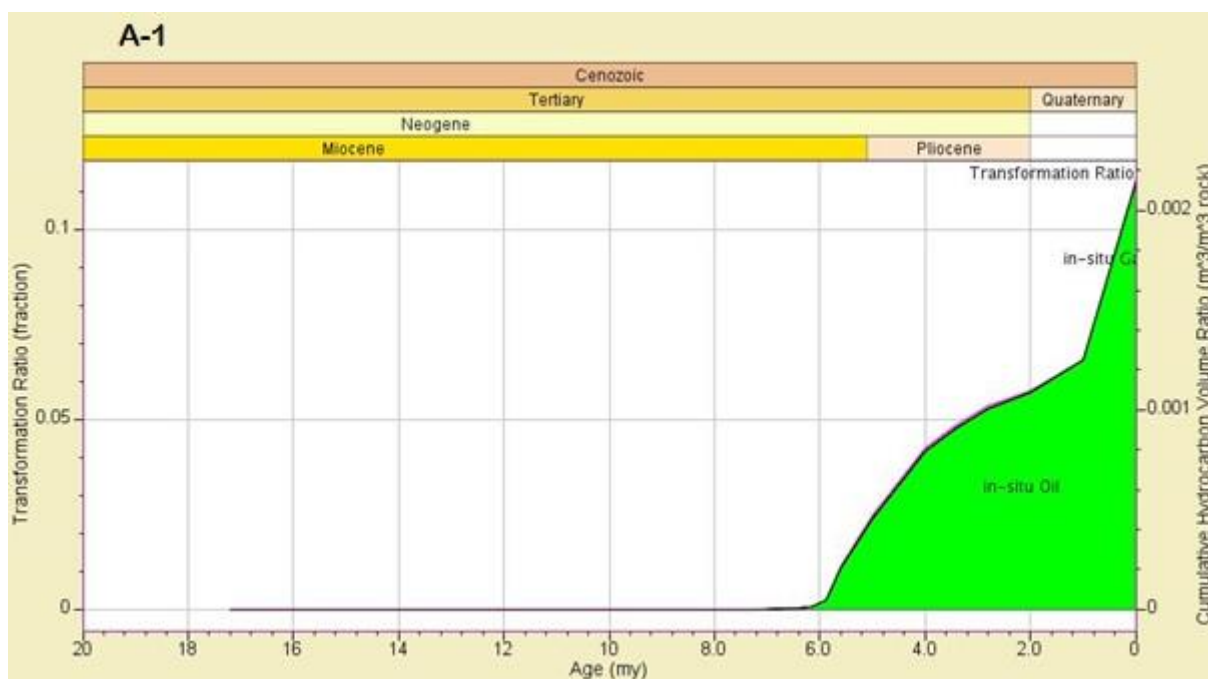
Iako su sve tri formacije matičnih stijena ušle u srednju zrelost, tzv. naftni prozor, uočljivo je da su zahvaćene samo ranom i srednjom zrelosnom fazom, te na temelju tog podatka ne možemo sa sigurnošću zaključiti jesu li te stijene u tim uvjetima generirale ikakve ugljikovodike. Kinetički prozori na slici 13 trebaju prikazati jesu li formacije zalegle na uvjete potrebne za generiranje ugljikovodika i u kojoj su mjeri kinetički parametri organske tvari utjecali na doseg transformacije kerogena.



Slika 13 Povijest zalijeganja s dosegom transformacije kerogena (samo naznaka kinetičkog prozora ranog generiranja) u bušotini A-1 – matične stijene nisu ušle u termičku pretvorbu

Kinetički prozori prikazuju transformacijski odnos, odnosno doseg termičke pretvorbe kerogena u ugljikovodike u zonama podjeljenim prema postocima te transformacije. Tako 0-25% predstavlja ranu fazu generiranja ugljikovodika, a 25-65% glavnu fazu generiranja gdje je 60% pretvorbe tzv. „*peak oil*“ odnosno vrhunac generiranja ugljikovodika i okvirno početak ekspulzije; to vrijeme uzimamo kao kritični trenutak (*critical moment*) naftnog sistema. 65-100% pretvorbe predstavlja kasnu fazu generiranja ugljikovodika. Na modelu se vidi da su matične naslage karpatske i sarmatsko-badenske starosti u bušotini A-1 na samom ulazu u ranu fazu generiranja.

Sukladno povijesti zalijeganja i modelu dosega transformacije kerogena možemo zaključiti da su nama zanimljive naslage, odnosno matične stijene bile zahvaćene određenom termikom, ali ne dovoljno dugo da bi se desilo ikakvo generiranje ugljikovodika. Možemo zaključiti da matične stijene u bušotini A-1 nisu zalegle na potrebne uvjete tlaka i temperature koji bi omogućavali generiranje ugljikovodika.



Slika 14 Vrijeme generiranja i volumni odnos kumulativnih ugljikovodika za karpatsku matičnu stijenu u bušotini A-1

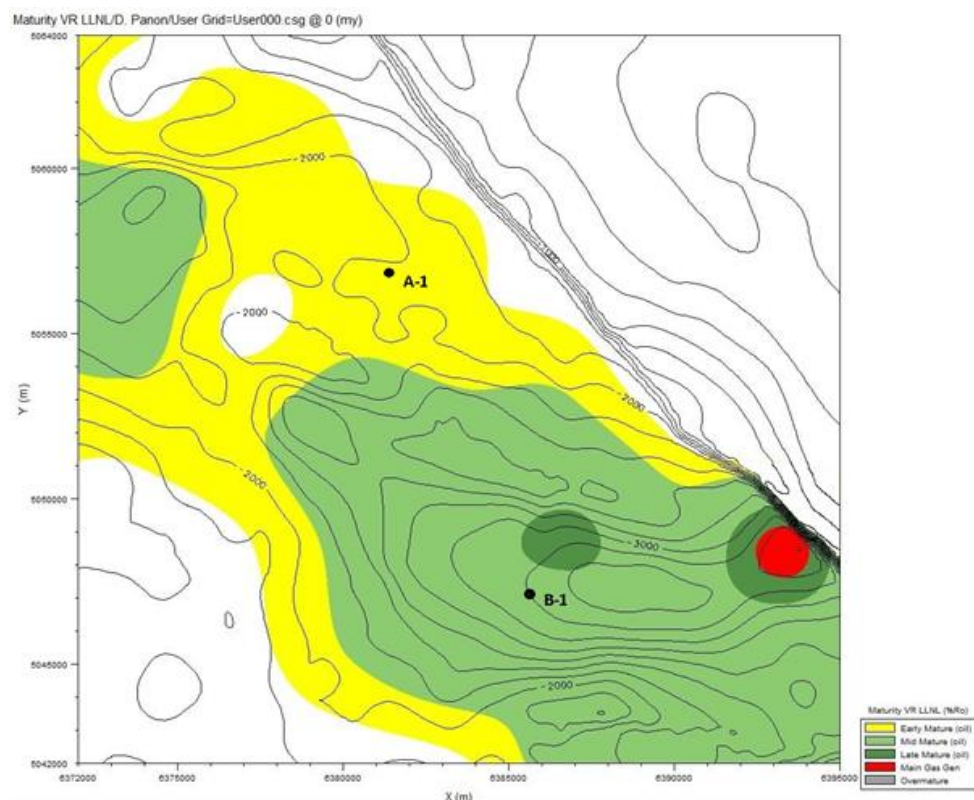
Slika 14 prikazuje vrijeme generiranja i volumni odnos kumulativnih ugljikovodika zajedno s postignutim transformacijskim odnosom za najdublju matičnu stijenu istaloženu tijekom karpata u bušotini A-1. Ovakav graf je kinetički model matične stijene, odnosno rezultat utjecaja njezine geometrije, termike te količine i kvalitete organske tvari. Na temelju tih zadanih parametara iz njega se može očitati volumni ili neki drugi odnos „*in situ*“ nafte i

plina ili ekspulgirane nafte i plina, prema volumenu matične stijene (m^3/m^3). Za volumetrijske izračune često se koriste prikazi ugljikovodika u kg/m^2 .

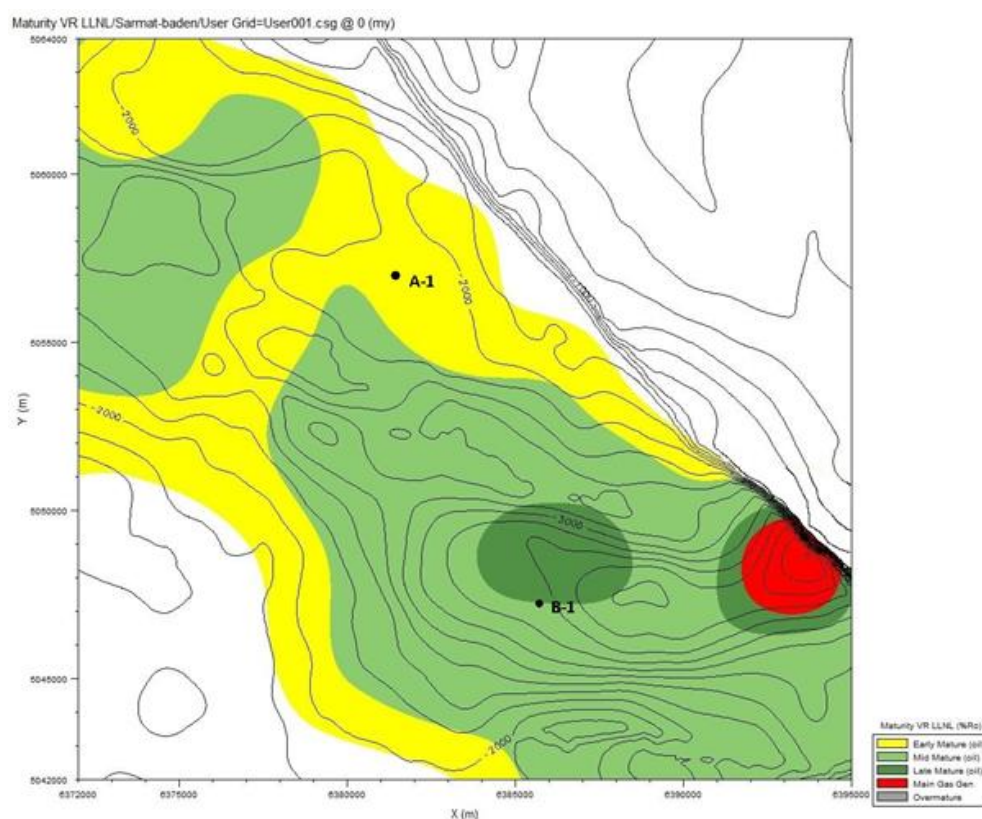
Slika 14 pokazuje kako nije došlo do nikakve ekspulzije ugljikovodika, samo postoji vrlo mala količina „*in situ*“ nafte. Transformacijski odnos je maksimalno dosegao 10% u karpatskim naslagama, što nije dovoljna količina transformiranog kerogena za generiranje znatne količine ugljikovodika koja bi bila ekspulgirana iz matične stijene.

No, bušenjem bušotine A-1 ležišne stijene su potvrđene te je u njima pronađena znatna količina nafte i plina. Grafovi pokazuju da se matične stijene unutar bušotine nisu našle u uvjetima potrebnima za značajnije generiranje ugljikovodika, te je za pretpostaviti da su nabušeni ugljikovodici ipak dospjeli u ove rezervoare, migracijom iz obližnjeg depocentra.

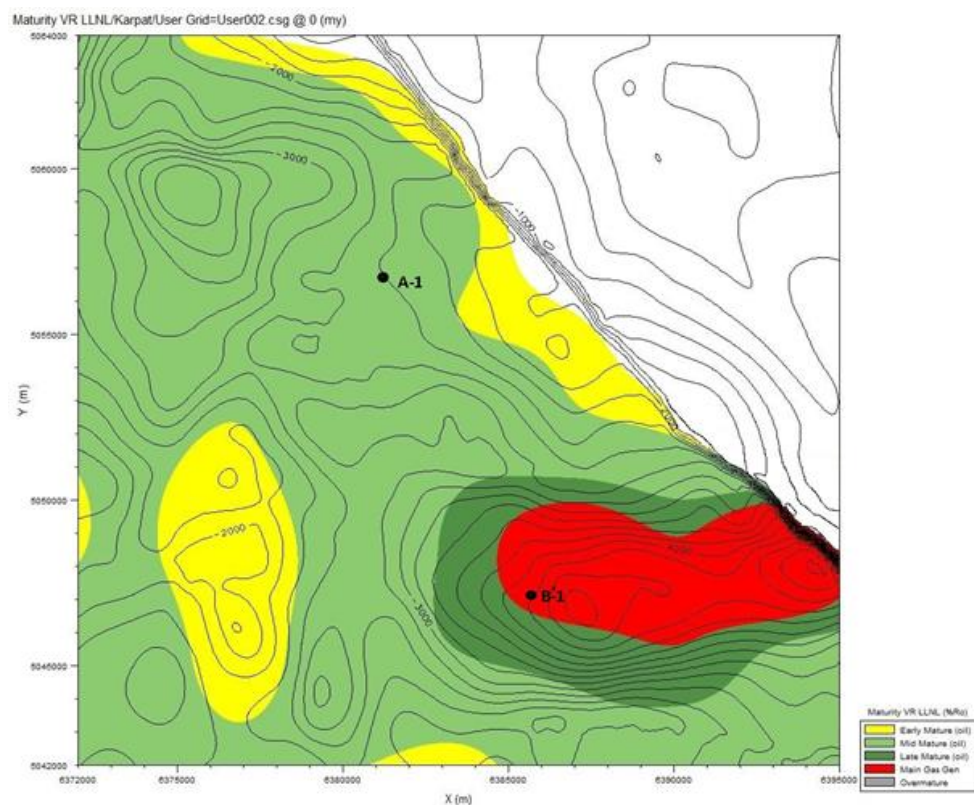
U projektu BasinView, u sklopu većeg projekta INA-e, napravljene su karte zrelosti i transformacijskog odnosa čitavog istražnog područja Savske depresije sukladno dubinskim strukturnim kartama krovinskih i podinskih horizonata modeliranih matičnih naslaga, starosti donji panon, sarmat-baden i karpat. Temeljem tih karata dobivena je jasnija slika šireg područja, čime je distribucija depocentara u kojima su uvjeti zalijeganja omogućavali generiranje znatne količine ugljikovodika, detektirana. Na slikama 15-21 prikazan je tog dio regionalnog modela koji obuhvaća bušotinu A-1 i obližnji depocentar s također modeliranom susjednom bušotinom B-1.



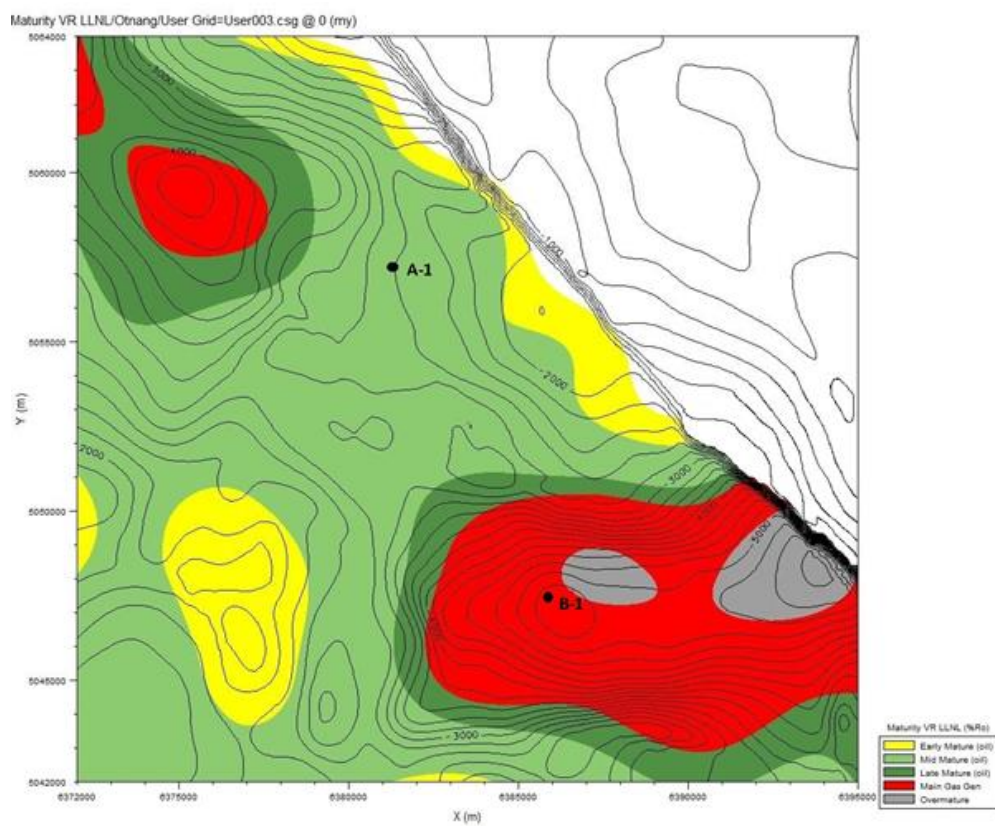
Slika 15 Karta zrelosti sukladno dubinskoj strukturalnoj karti po krovinskom horizontu naslaga donjeg panona (Rs_5), odnosno Prkos formacije – krovinski horizont ukupne matične sekvencije



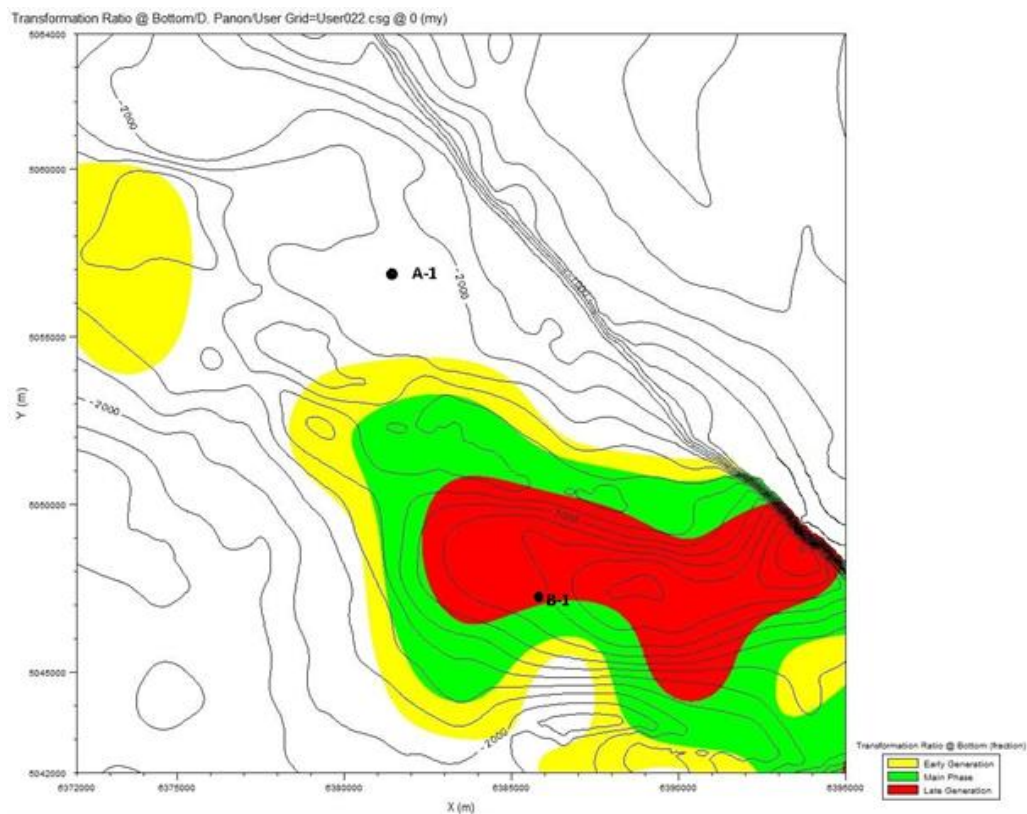
Slika 16 Karta zrelosti sukladno dubinskoj strukturalnoj karti po krovinskom horizontu naslaga sarmat-badena (Rs_7)



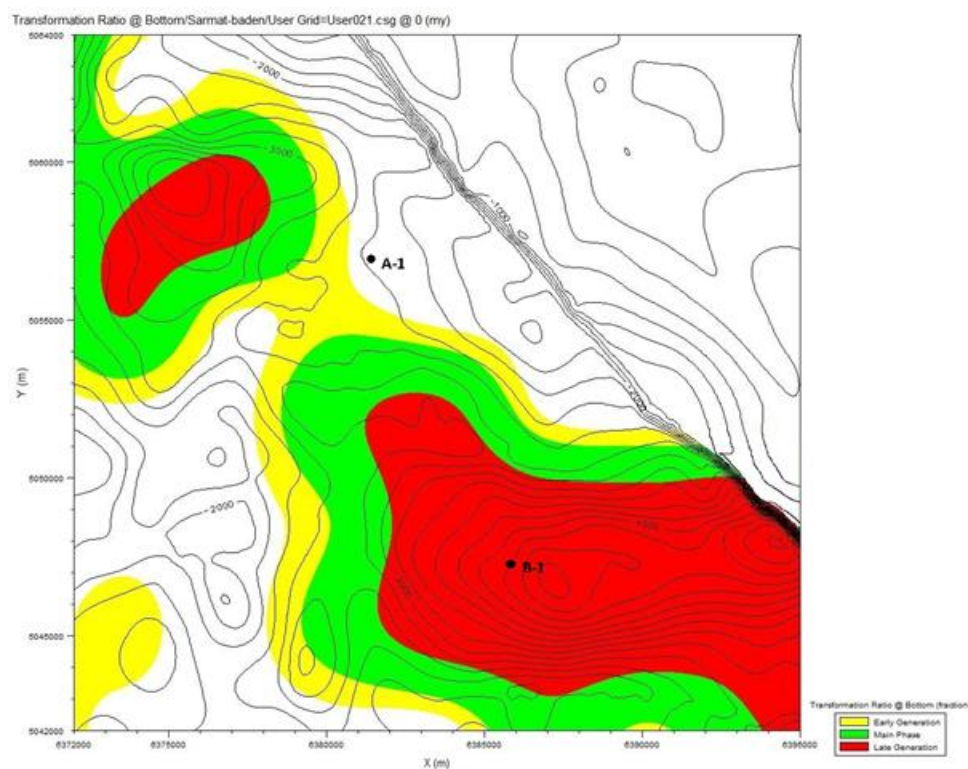
Slika 17 Karta zrelosti sukladno dubinskoj strukturnoj karti po krovinskom horizontu naslaga karpata



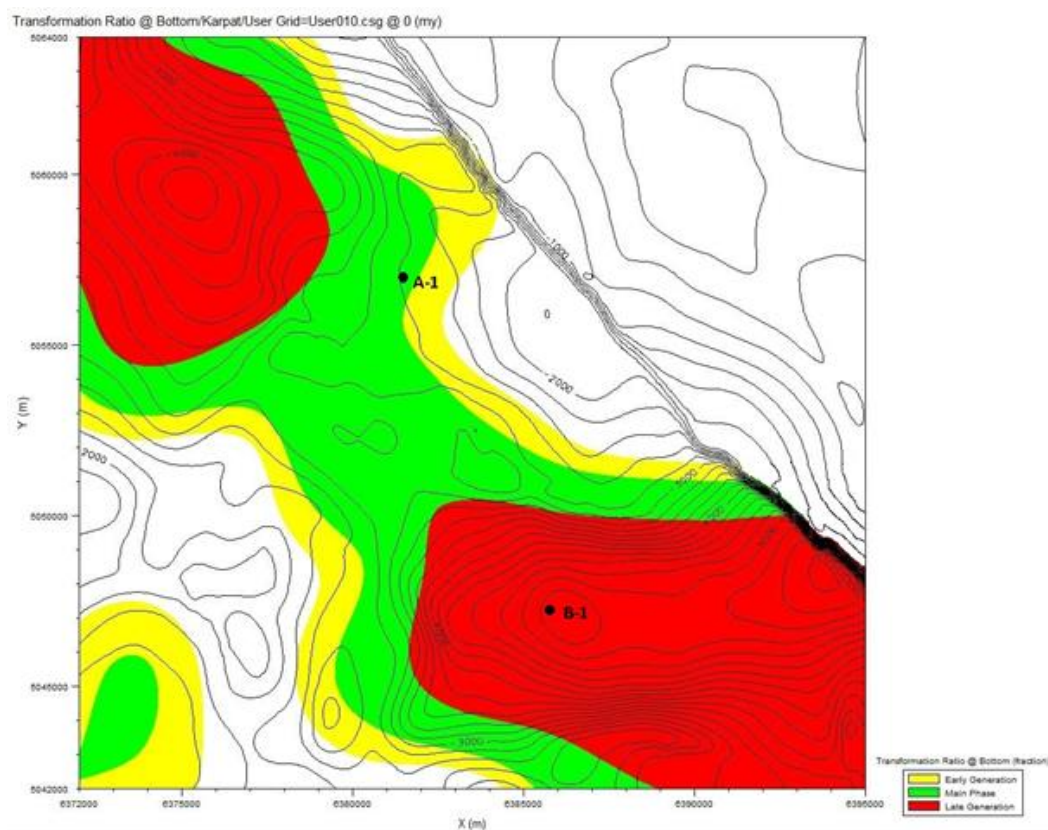
Slika 18 Karta zrelosti sukladno dubinskoj strukturnoj karti po podinskom horizontu naslaga karpata – podinski horizont ukupne matične sekvencije



Slika 19 Karta transformacijskog odnosa sukladno dubinskoj strukturalnoj karti po podinskom horizontu naslaga donjeg panona, odnosno Prkos formacije (Rs₇)



Slika 20 Karta transformacijskog odnosa sukladno dubinskoj strukturalnoj karti po podinskom horizontu naslaga sarmat-badena



Slika 21 Karta transformacijskog odnosa sukladno dubinskoj strukturalnoj karti po podinskom horizontu naslaga karpata – po podinskom horizontu ukupne matične sekvencije

Iz karata zrelosti i transformacijskog odnosa (prikazanim od najplićeg do najdubljeg horizonta) proizlazi da je bušotina A-1 smještena u području koje u nafni prozor danas ulazi tek s krovinskim horizontom naslaga karpatske starosti, dok se jugoistočno od A-1 nalazi područje s bušotinom B-1 koje danas u kasnu zrelost ulazi već s s krovinskim horizontom donjopanonskih naslaga.

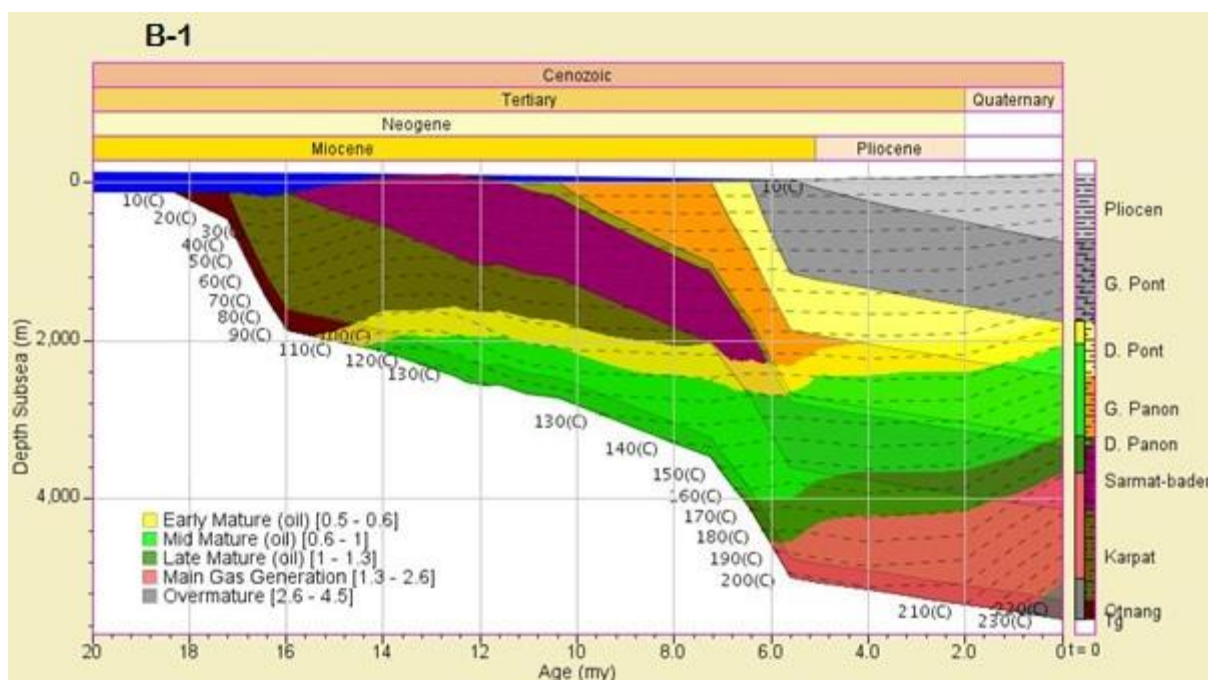
Slično možemo zaključiti i iz karata transformacijskog odnosa: područje oko bušotine A-1 ulazi u glavnu zonu generiranja tek s podinskim horizontom naslaga karpatske starosti, koji je ujedno i podinski horizont čitave matične sekvencije, dok je područje oko bušotine B-1 već s podinskim horizontom donjopanonskih naslaga u kasnoj fazi generiranja ugljikovodika, odnosno na 65-100% termičke pretvorbe kerogena.

Karte zrelosti i transformacijskih odnosa pokazuju da su matične stijene velikog područja jugoistočno od bušotine A-1 prošle sve faze zrelosti te su na nekim dijelovima već ušle u prezrelu fazu.

Zapadno od bušotine A-1 nalazi se također područje veće zrelosti i većih vrijednosti transformacijskog odnosa koje je još jedan depocentar generiranja ugljikovodika. Sama migracija ugljikovodika odvija se zahvaljujući uzgonu, kroz propusne stijene i/ili kroz rasjede i pukotine, u smjeru manjeg tlaka (to je u normalnim uvjetima „prema gore“) do izolatorske stijene, i nastavlja se u smjeru najstrmijeg uspona do adekvatne zamke gdje se ugljikovodici akumuliraju u ležištu. Palinspastička rekonstrukcija strukturno-tektonskih odnosa, odnosno geometrije i pokreta u Savskom bazenu od početka miocena do danas, pomogla je odrediti smjer nagiba stijena provodnih za ugljikovodike u pojedinim vremenskim i prostornim točkama. Drugim riječima, kolege seizmičari u INA-i utvrdili su da je nafta u ležištima probušenim bušotinom A-1 najvjerojatnije migrirala iz depocentra oko bušotine B-1.

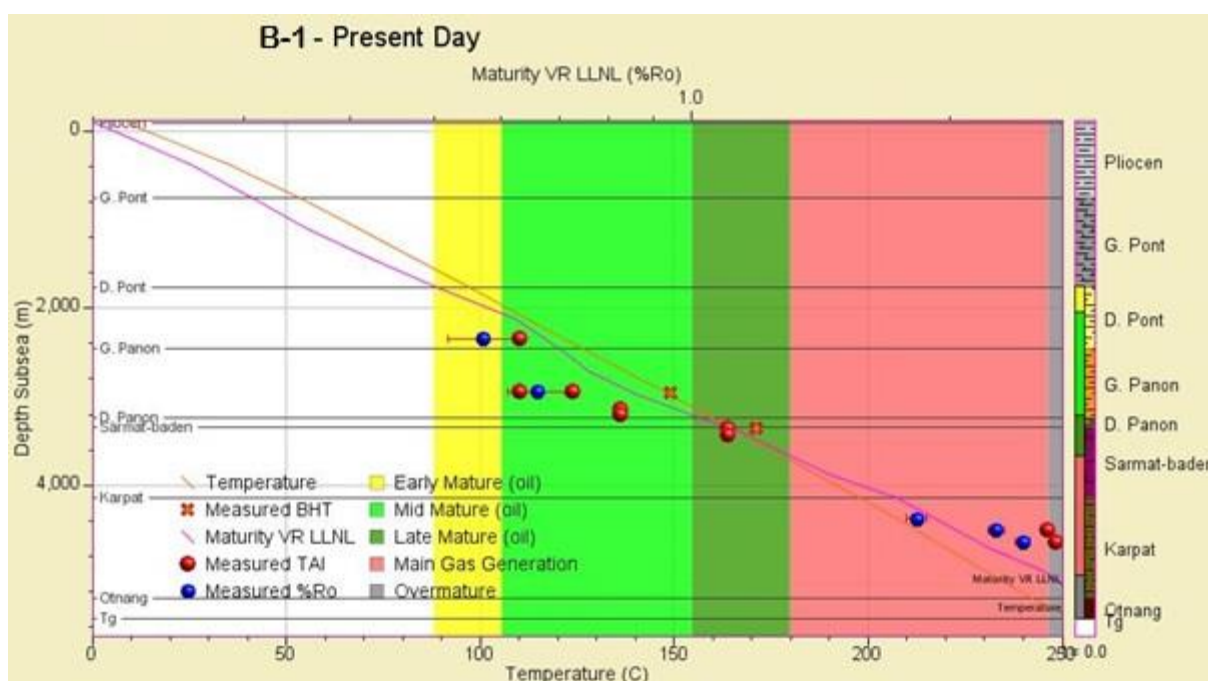
U prilog tome ide činjenica da se između bušotine A-1 i spomenutog područja nalazi niz normalnih rasjeda koji su mogli otvoriti migracijske puteve za ugljikovodike. Veliki Potolinski rasjed sjeveroistočno od bušotine A-1 primjer je glavnog migracijskog puta kojim je nafta generirana na području modelirane tektonske jedinice Duboka Sava punila polja na izdignutoj tektonskoj jedinici Moslavina (opisano u poglavlju 1).

Kako bi se potvrdila ta pretpostavka napravljen je geokemijski model najreprezentativnije bušotine tog područja, koja je za potrebe ovog rada imenovana B-1. Dakle, bušotina B-1 je odabrana za prikaz aktivne točke generiranja ugljikovodika u Savskom naftnom sistemu.



Slika 22 Povijest zalijeganja bušotine B-1 sa zrelosnim prozorima

Model povijesti zalijeganja bušotine B-1 pokazuje da su sve matične stijene zrele. Prema modeliranoj zrelosti podinski horizont donjopanonskih naslaga ušao je u fazu rane zrelosti prije ~6,4 mil.god, u fazu srednje zrelosti prije ~5,7 mil.god., a u fazu kasne zrelosti prije ~0,4 mil.god. Podinski horizont naslaga sarmat-badena ušao je u fazu rane zrelosti prije ~7,3 mil.god., u fazu srednje zrelosti prije ~6,5 mil.god. te u fazu kasne zrelosti prije ~4,6 mil.god. Naslage sarmat-badena također su zahvaćene glavnom fazom generiranja plina. U tu fazu ulaze prije ~1,4 mil.god. Podinski horizont naslaga karpata ulazi u fazu rane zrelosti prije ~14,6 mil.god., u fazu srednje zrelosti prije ~13,7 mil.god. te u fazu kasne zrelosti prije ~6,3 mil.god. Naslage karpata također su zahvaćene glavnom fazom generiranja plina prije ~5,8 mil.god.

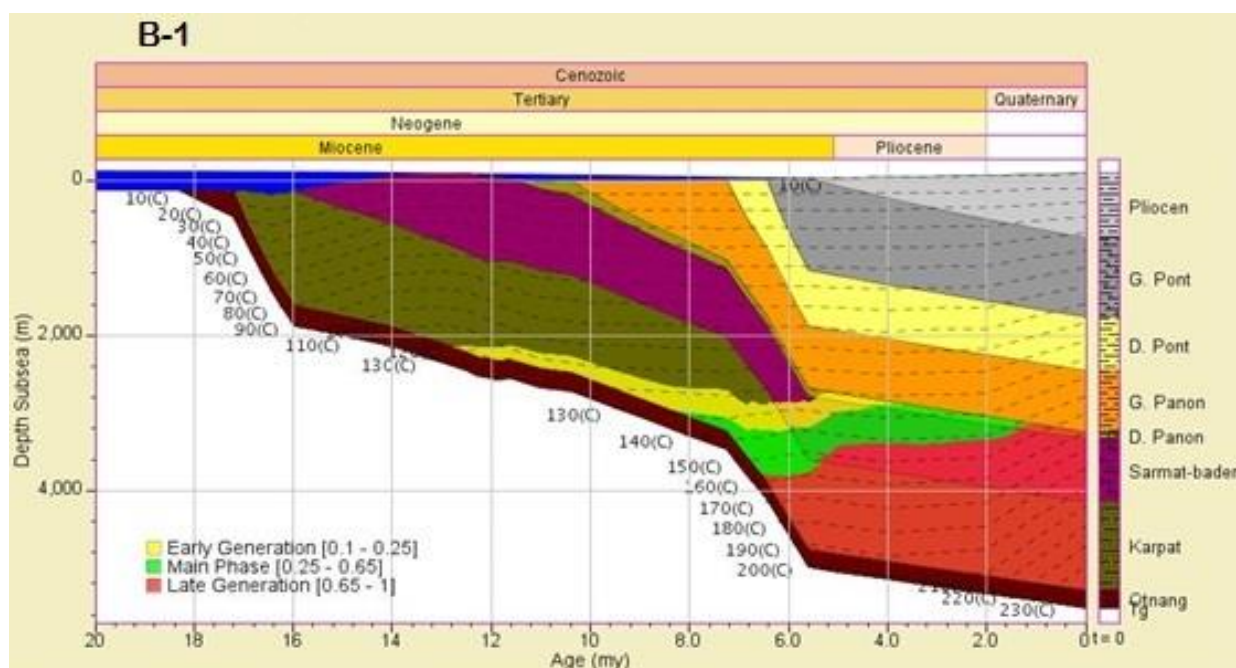


Slika 23 Trend ili profil zrelosti bušotine B-1

Na trendu ili profilu zrelosti bušotine B-1 u sadašnjem trenutku možemo vidjeti dubine na kojima su dostignute zone zrelosti (slika 23): rana zrelost na ~1840 m, srednja na ~2140 m, kasna na ~3300 m i glavna faza generiranja plina na ~3760 m. Sedimentna sekvencija zajedno s krovinom Temelnog gorja završava u prezreloj zoni na dubini od ~5610 m, u koju ulazi na ~5000 m (seizmička interpretacija prostora).

Uvjeti potrebni za generiranje ugljikovodika u ovome slučaju su idealni s obzirom na dubinu i vrijeme zalijeganja matičnih formacija, njihovu izdašnost po pitanju količine i

kvalitete organske tvari koju sadrže, te postignutu zrelost. Model povijesti zalijeganja s kinetičkim prozorima prikazan na slici 24 najbolji je pokazatelj koji potvrđuje ovu pretpostavku.

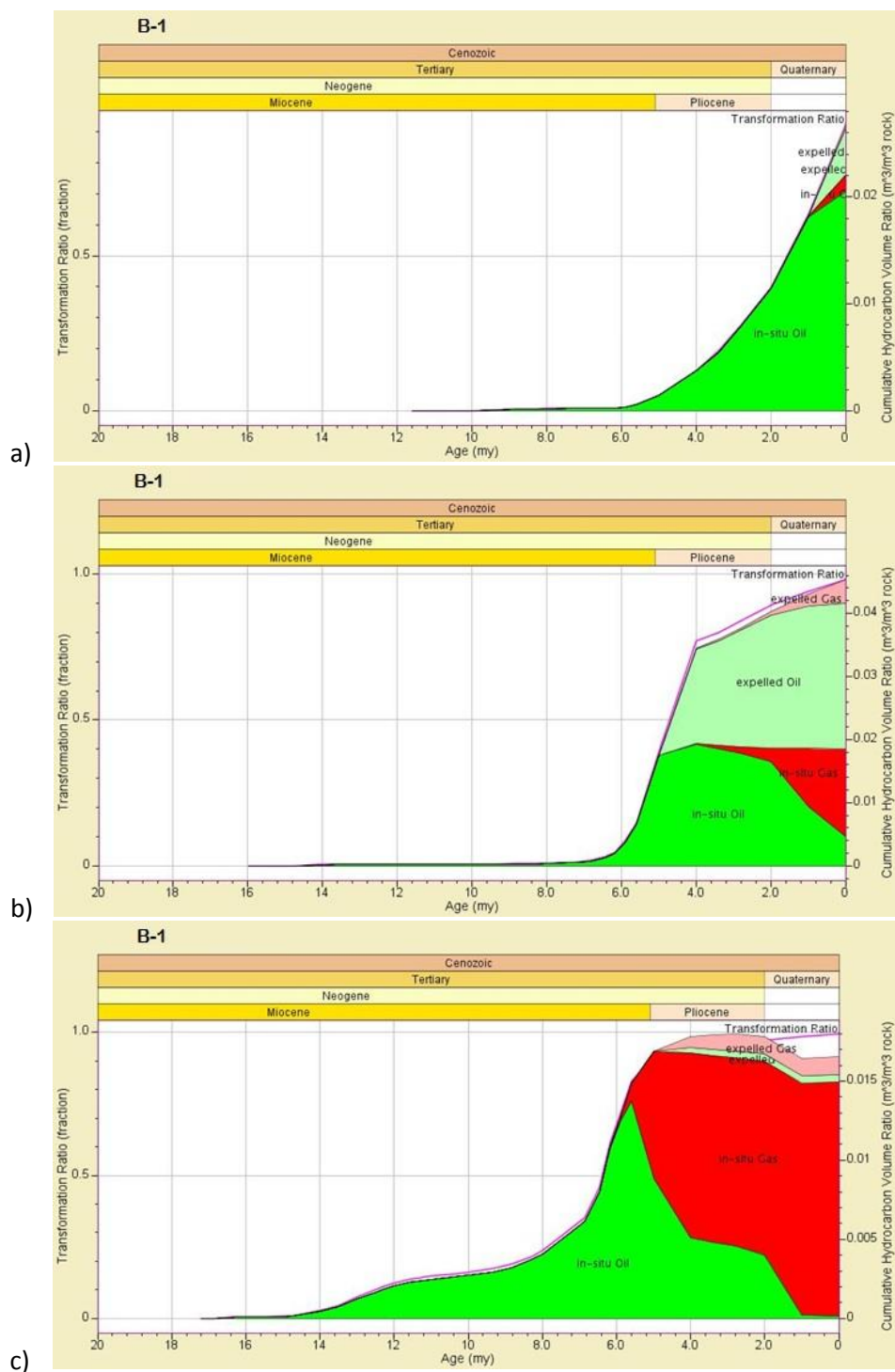


Slika 24 Povijest zalijeganja s dosegom transformacije kerogena (kinetičkim prozorima) bušotine B-1 u depocentru

Podinski horizont donjopanonskih naslaga ulazi u ranu fazu generiranja ugljikovodika prije ~5,5 mil.god., u glavnu fazu generiranja prije ~4,4 mil.god., te u kasnu fazu prije ~1,6 mil.god. Podinski horizont naslaga sarmat-badena ulazi u ranu fazu generiranja prije ~6,3 mil.god., u glavnu fazu prije ~6 mil.god. te u kasnu fazu prije ~5,5 mil.god. Podinski horizont naslaga karpata ulazi u ranu fazu generiranja prije ~12,9 mil.god., u glavnu fazu generiranja prije ~8,3 mil.god. te u kasnu fazu prije ~6,6 mil.god. Sve tri matične formacije su dosegnule „peak oil“ odnosno vrhunac generiranja nafte: podinski horizont donjopanonskih naslaga prije ~1,7 mil.god., podinski horizont naslaga sarmat-badena prije ~5,6 mil.god., te podinski horizont naslaga karpata prije ~6,7 mil.god. To je ujedno i vrijeme ekspulzije nafte ukoliko je postignuta zasićenost matičnih stijena, odnosno ukoliko je nafta generirana u dovoljnoj količini.

Na temelju ovih podataka može se zaključiti da je područje oko bušotine B-1 bilo u mogućnosti generirati i ekspulzirati znatnu količinu ugljikovodika koji su potom punili ležišta obližnjih naftnih i plinskih polja pa tako i ležište nabušeno bušotinom A-1. To je osobito

vidljivo na slici 25 koja prikazuje vrijeme generiranja i ekspulzije nafte i plina, volumne odnose „in situ“ i ekspulgiranih nafte i plina od početka generiranja do sadašnjeg trenutka, kao i vrijeme sekundarnog kreiranja in situ nafte u plin, za sve tri matične formacije.



Slika 25 Vrijeme generiranja i volumni odnosi kumulativnih ugljikovodika za matične stijene starosti a) d. panon, b) sarmat-baden i c) karpát u bušotini B-1

„*In situ*“ nafta i plin je onaj dio ugljikovodika koji uvijek ostaje u zarobljen u matičnoj stijeni bez mogućnosti ekspulzije. Ti se ugljikovodici mogu osloboditi intenzivnom rasjednom tektonikom. U uvjetima visokih temperatura dolazi do termičke pretvorbe dijela nafte u plin. Npr. potpuna pretvorba „*in situ*“ nafte u plin do sadašnjeg trenutka dogodila se u matičnoj stijeni karpatske starosti (slika 25 c).

Odmah je uočljiva velika razlika između količine i odnosa kumulativnih ugljikovodika za matične stijene u bušotinama A-1 i B-1. U bušotini A-1 generiranje nafte je jedva započelo u najstarijoj matičnoj formaciji, a u bušotini B-1 su sve tri formacije dostigle vrhunac generiranja i ekspulziju ugljikovodika.

Za efikasnost nekog naftnog sistema od velike je važnosti i vrijeme formiranja stratigrafskih i/ili strukturnih zamki. Presudno je da u vrijeme kritičnog momenta, odnosno vrhunca generiranja nafte („*peak oil*“, pri transformacijskom odnosu od 60%) izolatorske stijene već budu prisutne, a zamke formirane.

Stratigrafske zamke mogu biti sinsedimentacijske, odnosno formiraju se zajedno s nastankom matičnih intervala te su iste starosti, npr. isklinjavanje, odnosno izmjena matičnih lapora i ležišnih pješčenjaka unutar iste formacije. Strukturne zamke su obično posljedica mlađe postriftna tektonike.

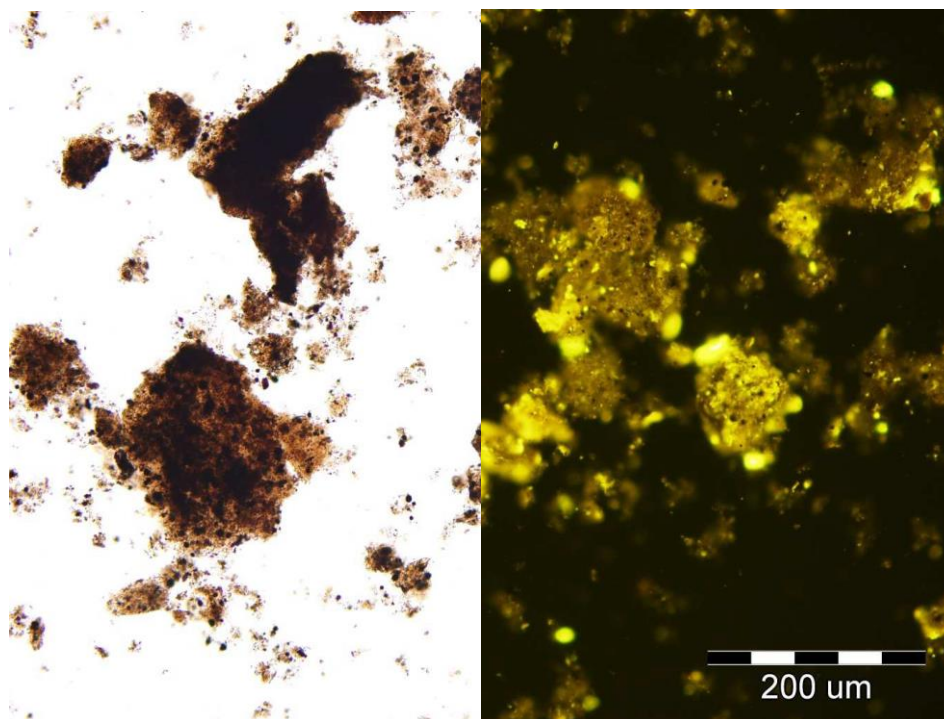
Za Savski miocenski naftni sistem formiranje strukturnih zamki završava u pontu prije nekih ~5,6 mil.god., s promjenom tektonskog režima iz ekstenzijskog u kompresijski. To znači da su zamke formirane prije kritičnog trenutka donjopanonskih i sarmatsko-badenskih matičnih stijena i da je glavnina ekspulgiranih ugljikovodika dospjela u te zamke (i u starije stratigrafske). Ugljikovodici ekspulgirani ranije iz karpatskih matičnih stijena, do ~5,6 mil. god, mogli su dospjeti i ostati sačuvani u starijim stratigrafskim i strukturnim zamkama, u dubljim stratigrafskim nivoima.

7.2 Rezultati istraživanja biomarkera

Kako bi se dokazala ili opovrgnula genetska korelacija nafta-matična stijena u bušotini A-1 i provela usporedba nafte A-1 s dobro poznatim naftama na istražnom prostoru savske depresije, korišteni su biomarkeri i stabilni izotopi kao specifični alati genetskih korelacija i pokazatelji zrelosti.

Osnovnim (*screening*) geokemijskim ispitivanjima krhotina iz isplake i jezgara, izdvojen je interval matičnih stijena u bušotini A-1 koji je potencijalno genetski usporediv s naftom iz iste bušotine – 2200-2220 m (donji panon). Uzorak je pokazao relativno visoku količinu i kvalitetu organske tvari, djelomično zbog toga što se nalazi na početku generiranja nafte, odnosno u ranoj zrelosti. Da bi rezultati Rock Eval pirolize bili što točniji, bilo je potrebno ekstrahirati uzorak (odstraniti suvišak bitumena) i zatim ponoviti pirolizu.

Ekstrahirani uzorak pokazao je TOC = 1,77 %; S₂ = 8,92 mg HC/g stijene; HI = 504 mg HC/g TOC, što ukazuje na dobru do vrlo dobru matičnu stijenu, sa sadržajem kerogena tipa II. Optički određeni maceralni sastav također je pokazao da u uzorku prevladava amorfnu (algalnu) organsku tvar, uz manji terigeni utjecaj (slika 26). Zrelost koja je određena



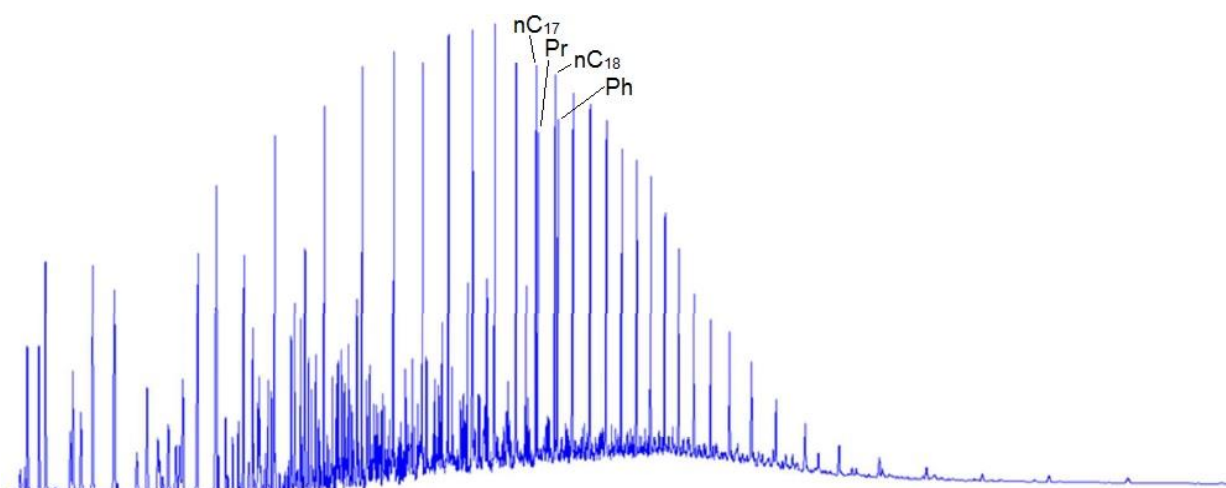
Slika 26 Izolirana organska tvar, liptodetrinit u amorfnoj organskoj tvari. Lijevo prolazno svjetlo, desno plavo fluorescentno svjetlo (Fond stručne dokumentacije INA-e)

samo na lipidnim česticama ($TAI = 2-2^+$) odgovara refleksiji vitrinita od $\sim 0,55\%$ Ro, što znači da se ova matična stijena nalazi na prijelazu iz diageneze u katagenezu, odnosno u ranoj zrelosti.

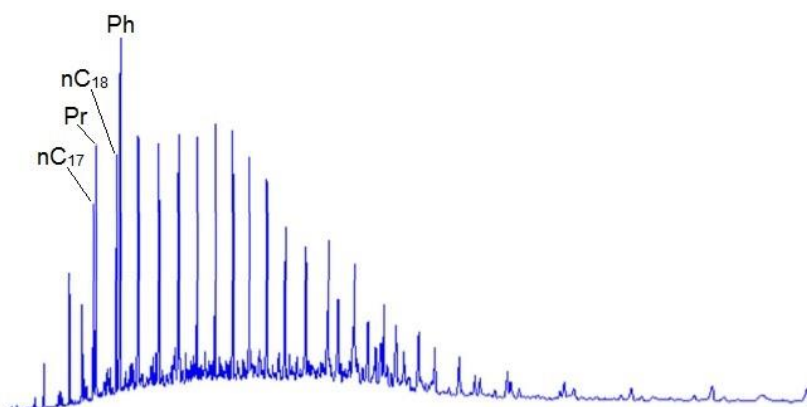
Iz bušotine A-1 unutar intervala 2058-2066 m uzorkovano je više uzoraka nafte u više navrata. Osnovna fizikalno-kemijska svojstva kao i rezultati plinske kromatografije pokazali su da se radi o istoj nafti. Za usporedbu s organskom tvari iz krhotina i jezgara u bušotini A-1 (objašnjeno u poglavlju 3) odabran je jedan uzorak nafte. Osnovne karakteristike te nafte i bitumena iz intervala 2200-2220 m prikazani su na slikama 27 i 28, u i tablicama 1 i 2.

Tablica 1. Osnovni fizikalno-kemijski parametri za naftu A-1

Nafta	Gustoća (°API)	Gustoća (kg/dm ³)	Sumpor (%)	Kruti parafini (%)	Točka tečenja (°C)	ZAS (%)	ARO (%)	POL (%)	ASF (%)
A-1	30.96	0.8702	0.78	5.5	18	57.86	28.48	10.58	3.09



Slika 27 Plinskokromatografski profil „whole oil“ nafte A-1 (ležište 2058-2061 m) (Fond stručne dokumentacije INA-e)

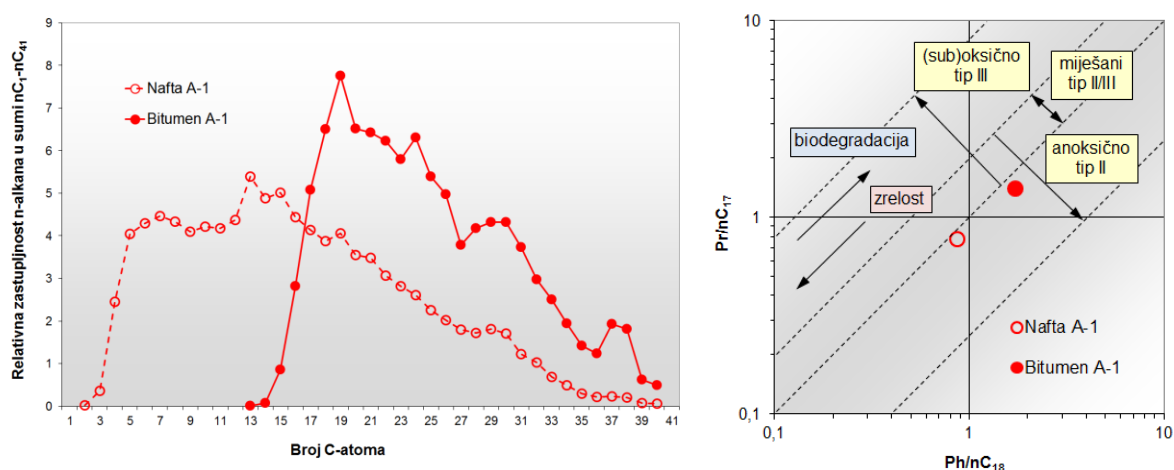


Slika 28 Plinskokromatografski profil alkanske frakcije bitumena A-1 (2200-2220 m) (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Tablica 2. Rezultati plinske kromatografije i stabilnih izotopa za „whole oil“ naftu i alkansku frakciju bitumena A-1

Nafta	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	Pr/Ph	CPI	LER	WAX	δ ¹³ C (‰)
Bitumen							
A-1	0.77	0.88	0.95	0.99	0.74	0.36	-24,48
A-1	1.39	1.75	0.62	0.94	-	-	-24.5*

Napomena: *mjereno na kerogenu

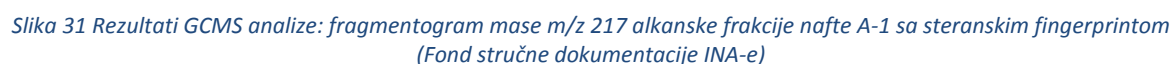
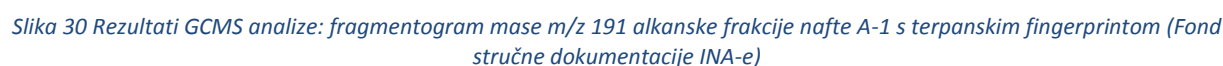


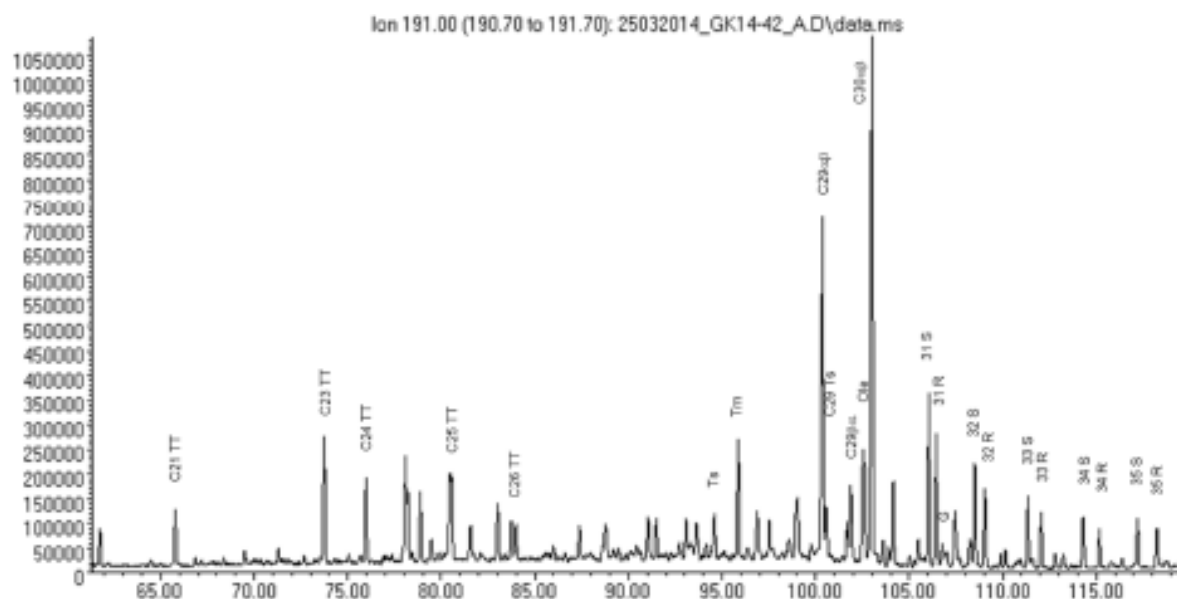
Slika 29 Plinskokromatografski (GC) rezultati; lijevo: raspodjela n-alkana u „whole oil“ nafti (C₁-C₄₀) i alkanskoj frakciji bitumena A-1; desno: odnosi izoprenoida prema n-alkanima koji ukazuju na podrijetlo i taložni okoliš izvorne biomase

Osnovni fizikalno-kemijski parametri, plinskokromatografski (GC) profili i rezultati plinske kromatografije i stabilnih izotopa ukazuju na normalnu naftu koja nije pretrpila značajnije promjene u ležištu (ispiranje vodom, biodegradacija). Nafta ima prosječni sadržaj krutih parafina i stoga prosječnu točku tečenja, i generalno je vrlo slična većini savskih nafti (Barić, 2006). Nešto povišeni sadržaj sumpora uz odnos ZAS/ARO od 2,03, ukazuje na podrijetlo od kalcitične matične stijene (lapora).

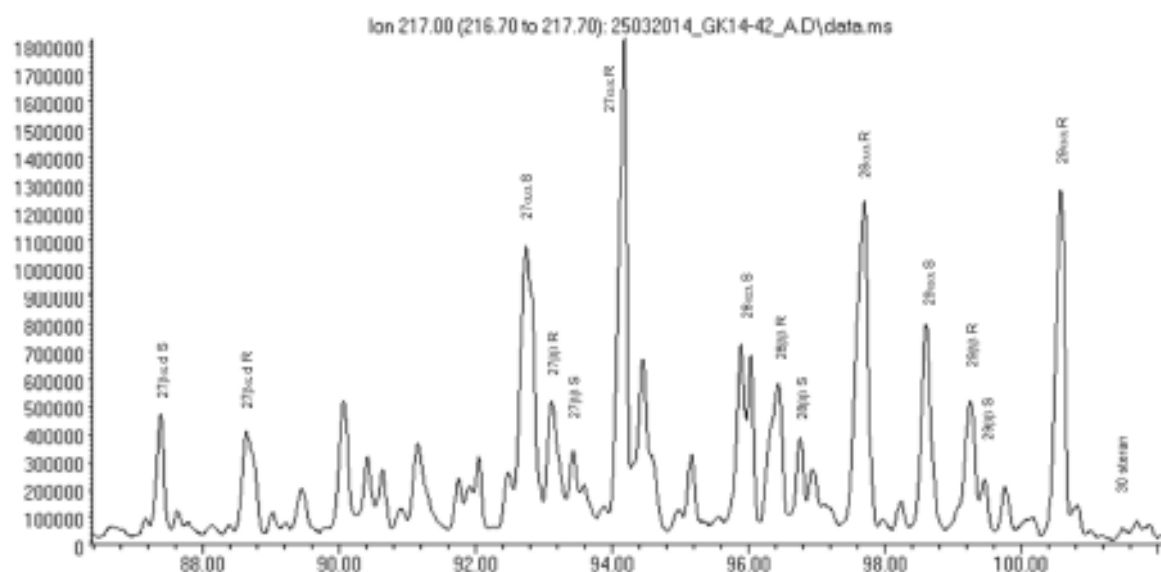
Na plinskom kromatogramu nafte prevladavaju ugljikovodici u nižem molekularnom području što je pokazatelj marinske, algalne organske tvari, obogaćene bakterijskom biomasom. Odnosi izoprenoida prema n-alkanima (Pr/nC₁₇ i Ph/nC₁₈) također govori u prilog marinskom algalno-bakterijskom podrijetlu i ukazuje na nižu zrelost bitumena od nafte A-1. U nastanku kerogena od kojeg potječu ove nafte sudjelovale su i vaskularne biljke, a taj terigeni utjecaj više je došao do izražaja u bitumenu A-1.

Na slikama 30-33 , u i tablicama 3 i 4 prikazani su osnovni terpanski i steranski biomarkerski parametri za nafte i bitumen A-1.





Slika 32 Rezultati GCMS analize: fragmentogram mase m/z 191 alkanske frakcije bitumena A-1 sa teranskim fingerprintom (Fond stručne dokumentacije INA-e)



Slika 33 Rezultati GCMS analize: fragmentogram mase m/z 217 alkanske frakcije bitumena A-1 sa steranskim fingerprintom (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Relativna raspodjela homohopana C_{31} do C_{35} u marinskim naftama koristi se kao pokazatelj redoks potencijala (Eh) tijekom i neposredno nakon taloženja sedimenta. Iako se visoke vrijednosti homohopana C_{35} obično povezuju s karbonatima i evaporitima, to je pokazatelj visoko reduktivnih uvjeta tijekom taloženja, odnosno izostanka kisika (Peters i dr., 2005). Nestanak homohopana C_{35} može biti vezan uz intenzivnu bakterijsku aktivnost u

okolišu taloženja. C_{35} homohopanski indeks izražava se kao omjer $\%C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ ili omjer homohopana C_{35}/C_{34} u kojem sudjeluju epimeri R i S.

Raspodjela homohopana (slika 34) i visok odnos parametra Hop $C_{35}S/C_{34}S$ ukazuju na anoksične do suboksične okoliše taloženja organske tvari za naftu i bitumen A-1 (tablica 3). Omjeri tricikličkih terpana C_{26}/C_{25} i Hop $C_{31}R/C_{30}$ karakteristični su za organsku tvar taloženu u marinskim uvjetima, no niski omjeri Hop $C_{31}R/C_{30}$ i niski sadržaj tricikličkih terpana, uz visoki indeks oleanana (Ol/Hop), ukazuju na oslađeni obalni taložni okoliš sa značajnim donosom terigene komponente. Prisutnost oleanana u uzorcima je visokospecifična za utjecaj vaskularnih biljaka (izraženija za naftu), starosti od krede pa prema mlađem geološkom dobu (Peters i dr., 2005).

Odnos sterani/hopani ukazuje na pretežno algalno podrijetlo bitumena, ali su pri nastanku nafte osim algi i vaskularnih biljaka znatan doprinos dale i bakterije.

Tablica 3. Biomarkerski parametri – GCMS rezultati alkanske frakcije za naftu i bitumen A-1: m/z 191

Nafta	Hop $C_{31}/\Sigma C_{31-35}$ (%)	Hop $C_{32}/\Sigma C_{31-35}$ (%)	Hop $C_{33}/\Sigma C_{31-35}$ (%)	Hop $C_{34}/\Sigma C_{31-35}$ (%)	Hop $C_{35}/\Sigma C_{31-35}$ (%)	Hop $C_{35}S/C_{34}S$
Bitumen						
A-1	36.33	25.22	16.59	11.3	10.57	0.94
A-1	36.59	23.66	15.93	11.6	12.22	1.03

Tablica 3. (nastavak)

Nafta	Hop $C_{31}: S/(S+R)$	Ts/(Ts+Tm)	Hop C_{29}/C_{30}	Hop $C_{31}R/C_{30}$	Ol/Hop	Tric Terp $C_{23}/\text{Hop } C_{30}$	Tric Terp C_{26}/C_{25}
Bitumen							
A-1	0.58	0.44	0.6	0.23	0.19	0.16	-
A-1	0.56	0.45	0.61	0.23	0.31	0.23	0.52

Tablica 4. Biomarkerski parametri – GCMS rezultati alkanske frakcije za naftu i bitumen A-1: m/z 217

Nafta	$C_{27}: \alpha\alpha R / \Sigma \alpha\alpha R$ (%)	$C_{28}: \alpha\alpha R / \Sigma \alpha\alpha R$ (%)	$C_{29}: \alpha\alpha R / \Sigma \alpha\alpha R$ (%)	$C_{29}: \alpha\alpha S / (\alpha\alpha S + \alpha\alpha R)$	$C_{29}: \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$	$C_{27}: \text{Dia/Reg}$	m/z 217/191
Bitumen							Ster/Hop
A-1	34.76	32.97	32.27	0.43	0.42	0.35	2.01
A-1	36.38	35.12	28.5	0.39	0.24	0.2	4.33

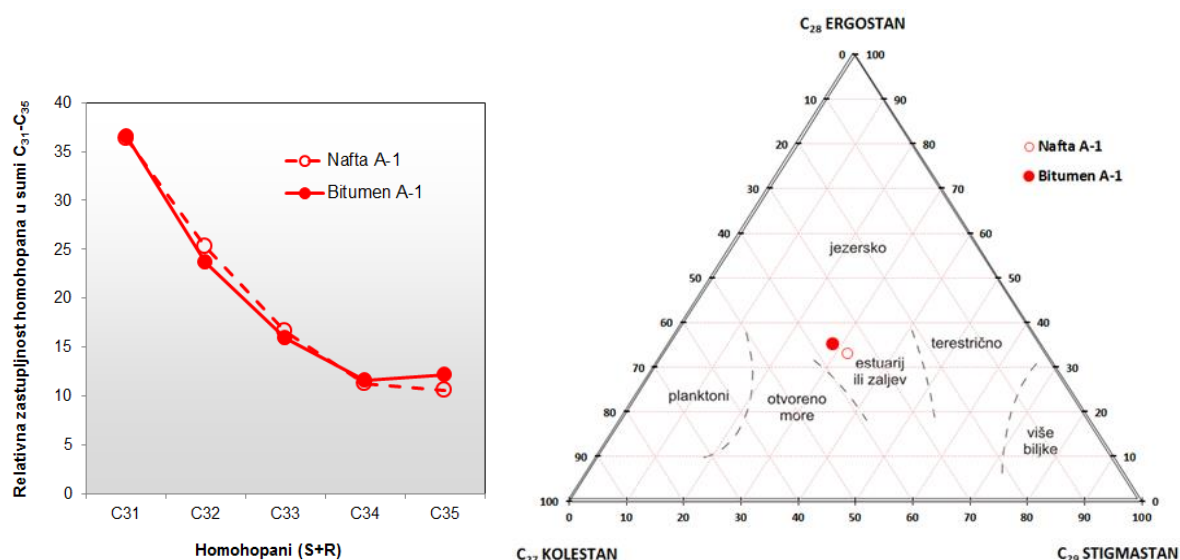
Trokomponentna raspodjela sterana C_{27} - C_{28} - C_{29} koristi se za određivanje taložnog okoliša organske tvari, odnosno ekosistema (Huang i Meinschein, 1979), te za utvrđivanje srodnosti ili genetske različitosti među naftama i/ili bitumenima iz matičnih stijena, uz pretpostavku da se te vrijednosti ne mijenjaju bitno sa sazrijevanjem organske tvari. Temelji

se na na omjerima % C_{27} : $\alpha\alpha R/\sum\alpha\alpha R$ (%), % C_{28} : $\alpha\alpha R/\sum\alpha\alpha R$ (%) i % C_{29} : $\alpha\alpha R/\sum\alpha\alpha R$ (%), gdje su za svaki broj C-atoma mjereni izomeri $\alpha\alpha R$.

Povećan udio C_{27} ukazuje na marinsku, algalnu izvornu biomasu, dok povećan udio C_{29} ukazuje na terigenu komponentu, ili gdje to ne može biti slučaj (primjerice, u nekim mezozojskim karbonatnim matičnim stijenama), na specifični utjecaj bakterijskih lipida, što zahtijeva opreznu procjenu tipa prekursora biomase (Barić, 2006).

Na trokomponentnom dijagramu (slika 34) nafta i bitumen A-1 „padaju“ u zonu „estuarij ili zaljev“ što ukazuje na relativno zatvoren, plitkomorski taložni okoliš, s naglašenim oslađenim i terigenim utjecajem.

Nizak omjer dijasterana i sterana C_{27} : Dia/Reg ukazuje na izraženu karbonatnu komponentu u matičnoj stijeni, ali i na relativno nisku zrelost, osobito za bitumen A-1.



Slika 34 GSMS rezultati koji ukazuju na podrijetlo i taložni okoliš izvorne biomase; lijevo: raspodjela homohopana; desno: trokomponentna raspodjela sterana (modificirano prema Huang i Meinschein, 1979)

U određivanju zrelosti korišteni su sljedeći biomarkerski parametri: tri izomerizacijska odnosa (opisana u poglavlju 6.2.3) i odnos $Ts/(Ts+Tm)$.

Danas se smatra da je za procjenu početka procesa generiranja nafte jedan od najboljih parametar izomerizacije hopana $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30, pri čemu se najčešće mjeri izomerizacija homologa C_{32} (bishomohopana), kao odnos epimera $22S/(22S+22R)$ (Peters i dr., 2005). Izomerizacija hopana C_{32} $22S/(22S+22R)$ postiže svoju ravnotežu oko vrijednosti 0,6 blizu

početka naftnog prozora, odnosno pri vrijednosti refleksije vitrinita $\sim 0,5\%$ Ro, i ostaje dalje konstantan usprkos rastućoj zrelosti (Mackenzie, 1984). Za naftu i bitumen A-1 te su vrijednosti blizu ravnotežne i ukazuju na ranu zrelost – početak naftnog prozora (rana katageneza).

Ts/(Ts+Tm): omjer kroz katagenezu stabilnog Ts-a i manje stabilnog Tm-a je izvrstan zrelosni parametar u širem rasponu zrelosti, od nezrelih do matičnih stijena i nafte u kasnoj zrelosti. Također je vrlo ovisan o podrijetlu biomase; nizak je u naftama iz karbonatnih, a visok u naftama iz hipersalinih taložnih okoliša, te je najpouzdaniji kao zrelosni parametar za procjenu nafte i bitumena koji potječu od istog organskog facijesa (Peters i dr., 2005). Za naftu i bitumen A-1 te vrijednosti ukazuju na ranu zrelost – početak naftnog prozora.

Odnosi izomerizacije sterana $C_{29} \alpha\alpha S/(\alpha\alpha S+\alpha\alpha R)$ i $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ su visokospecifični zrelosni parametri u rasponu zrelosti od nezrelih do matičnih stijena i nafte u vršnoj zrelosti. S termičkim sazrijevanjem izomerizacija oko asimetričnog atoma C-20 u $C_{29} 5\alpha(H)$, $14\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ -steranima (u lancu) napreduje pomičući omjer izomera $20S/(20S+20R)$ od 0 do ravnotežne vrijednosti $\sim 0,5$, odnosno do vrijednosti refleksije vitrinita $\sim 0,8\%$ Ro (Mackenzie, 1984). Izomerizacija oko atoma C-14 i C-17 u steranima $C_{29} 20S$ i $20R$ (u prstenu), s termičkim sazrijevanjem pomiče omjer $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ od 0 do ravnotežne vrijednosti $\sim 0,7$, odnosno do vrijednosti refleksije vitrinita $\sim 0,95\%$ Ro (Mackenzie, 1984).

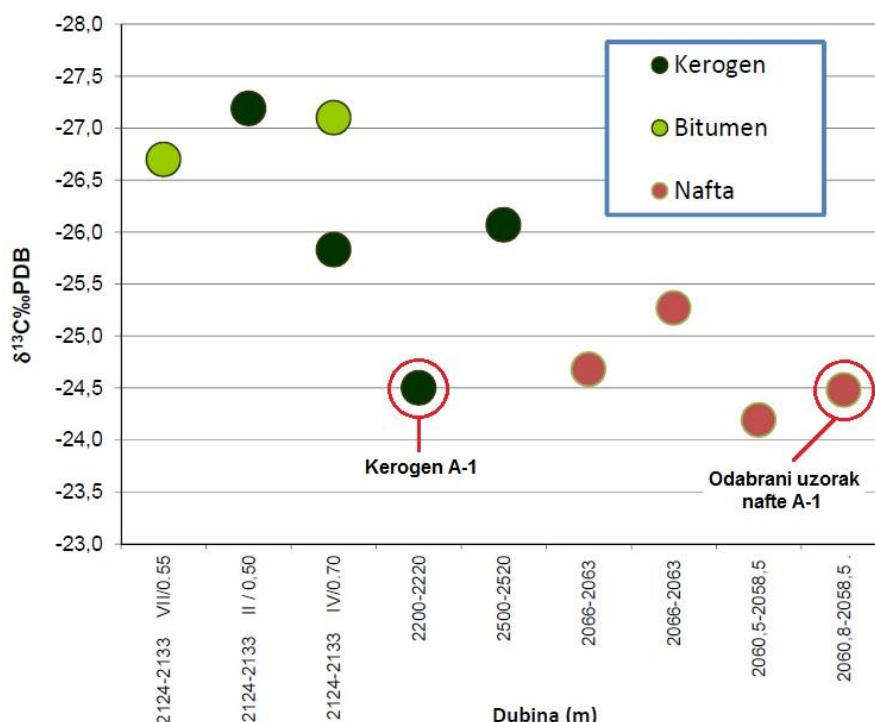
Za naftu A-1 zrelosni parametri izomerizacije sterana nisu dosegli ravnotežne vrijednosti što ukazuje da je nafta generirana u naftnom prozoru prije vrhunca generiranja. Za bitumen A-1 isti parametri pokazuju da je dosegao tek ranu zrelost, odnosno da je manje zrel nego nafta A-1.

7.3 Rezultati istraživanja stabilnih izotopa

Odnos stabilnih izotopa ugljika $\delta^{13}C$ (C^{13}/C^{12}) je izvrstan parametar određivanja, odnosno razlikovanja podrijetla i taložnog okoliša organske tvari, i uz biomarkere predstavlja vrlo važan alat za korelaciju. Također ovisi i o zrelosti (Waples, 1985).

U bušotini A-1, odnos $\delta^{13}C$ je mjeren na kerogenima i bitumenima unutar intervala 2130-2520 m i uspoređen s naftom A-1 iz plićeg intervala 2058-2061 m. Odnos $\delta^{13}C$ mjeren na kerogenima varirao je od $-27,19$ do $-24,5\%$, a za bitumen je varirao od $-27,10$ to $-26,7\%$

(slika 35), što ukazuje na pozitivnu korelaciju s kerogenom, odnosno da je bitumen potekao upravo od tog intervala matičnih stijena (Fond stručne dokumentacije INA-e).



Slika 35 Odnos stabilnih izotopa $\delta^{13}\text{C}$ za kerogene, bitmene i nafte u bušotini A-1 (Fond stručne dokumentacije INA-e)

S druge strane uzorci nafte s rasponom vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ od -25,27 ‰ do -24,19 ‰ (za odabrani uzorak -24,48 ‰) pokazuju obogaćenje na težem izotopu C^{13} i ne mogu biti korelirani niti s jednim matičnim intervalom u bušotini A-1. Naime, vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ za naftu A-1 pokazuju da je otpuštena iz matične stijene veće zrelosti, od zrelosti bitumena ispitivanog donjopanonskog intervala.

Te su vrijednosti ujedno pokazale pozitivnu korelaciju nafte A-1 s uobičajenim savskim naftama koje su potekle od sličnog, ali starijeg (i zrelijeg) litofacijesa sarmatsko-badenskih matičnih stijena, koji je zalijegao negdje dublje u bazenu (Barić, 2006).

8 Zaključak

Istražna bušotina A-1 probušila je i potvrdila predviđena ležišta nafte u gornjopanonskim Iva pješčenjacima Ivanić Grad formacije na dubinama od 1981 do 2060,5 m. Konačna dubina bušotine A-1 je 2600 m po bušaćim cijevima i završava u karpatskim naslagama Prečec formacije.

Rezultati geokemijskih analiza uzoraka nafte iz bušotine A-1 ukazuju da se radi o normalnoj nafti algalnog podrijetla generiranoj iz matičnih stijena rane zrelosti taloženih u zatvorenom, marinskom karbonatnom okolišu s prevladavajućim anoksičnim do suboksičnim uvjetima, a što je poznata karakteristika većine savskih nafti

Rezultati bazenskog modeliranja bušotine A-1 i šireg istražnog prostora pokazali su da matične stijene u bušotini A-1 nisu mogle generirati naftu koju je bušotina nabušila. Modeliranje zrelosti i kinetike utvrđen je prenizak transformacijski odnos kerogena u svim matičnim stijenama u bušotini, odnosno minimalne količine generirane nafte *in situ* bez mogućnosti ikakve ekspulzije iz matičnih formacija. Matične stijene u bušotini A-1 nikada nisu dospjele u uvjete generiranja ugljikovodika.

Promatranjem karata zrelosti i transformacijskog odnosa šireg istražnog područja, uz pomoć palinspastičke interpretacije bazena, može se zaključiti je da nabušena nafta domigrirala u ležišta u Iva pješčenjacima u bušotini A-1 iz obližnjeg depocentra koji se nalazi 11 od bušotine A-1. Iz tog područja modelirana je reprezentativna duboka bušotina B-1, a geokemijski podaci, te modelirana zrelost i kinetika dokazali su da je zalijeganje matičnih stijena omogućilo stvaranje znatne količine generiranih ugljikovodika, koji su onda migracijom duž normalnih rasjeda, vjerojatno migrirali u ležišne stijene bušotine A-1.

Analizirani biomarkeri pokazali su male razlike u podrijetlu i taložnom okolišu organske tvari koja je dala naftu i bitumen u donjopanonskog intervala 2200-2220 m bušotine A-1. Međutim, prema steranskim zrelosnim parametrima bitumen je dosegnuo manji stupanj zrelosti nego nafta s kojom je koreliran, što isključuje mogućnost da je nafta podrijetlom iz tog matičnog intervala.

Rezultati istraživanja stabilnih izotopa ugljika $\delta^{13}\text{C}$ za naftu i kerogen iz istraživane bušotine A-1, te kerogena i bitumena unutar deblje sedimentne sekvencije koja obuhvaća matične intervale u njoj, također su potvrdili da je nafta otpuštena od matične stijene veće

zrelosti od zrelosti bitumena ispitivanog donjopanonskog intervala. Te su vrijednosti pokazale pozitivnu korelaciju nafte A-1 s uobičajenim savskim naftama koje su potekle od sličnog, ali starijeg (i zrelijeg) litofacijesa sarmatsko-badenskih matičnih stijena, koji je zalijegao negdje dublje u bazenu.

9 Literatura

Barić, G. (2006): Naftna geokemija. INA – industrija nafte d.d., Zagreb, 253 str.

Blažeković Smojić, S. (2011): Primjena umjetnog sazrijevanja vodenom pirolizom na mezozojske matične stijene Dinarida u prosudbi zrelosti, generativnog potencijala i genetskih korelacija, disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 285 str.

Blažeković Smojić, S., Hrženjak, V., Tomašić, D., Troškot-Čorbić, T., Mužina, M. (2016): Genesis of oil in the deepest Miocene source rock in the north-west part of Sava depression. Third Congress of Geologists of Republic of Macedonia.

Cvetković, M. (2014): Naftnogeološki potencijal i litostratigrafska razradba trećega neogensko-kvartarnoga megaciklusa u savskoj depresiji, Disertacija, RGN fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 175 str.

Fond stručne dokumentacije INA-e.

Huang, W.Y., Meinschein, W.G. (1979): Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739-745 str.

Mackenzie, A.S. (1984): Application of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, J., Welte, D.H. (eds.): *Advances in Petroleum Geochemistry*, Academic Press, London, 115-214 str.

Magoon, L.B., Dow, W.G. (1994): *The Petroleum System – From Source to Trap*. AAGP Memoir 60, 3-24 str.

Murphy, A.M., Savlador, A. (1999): *International Stratigraphic Guide - An abridged version*, International Subcommission on Stratigraphic Classification of IUGS, International Commission on Stratigraphy, Episodes, Vol. 22, no. 4, 255-272 str.

North American Stratigraphic Code (2005), Volume 89, Number 11 (November, 2005), 1547-1591 str., 11 slika, 2 tablice

Pavelić, D. (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System. *Basin Research*, 13, 359–376 str.

Peters, K.E., Moldovan, J.M. (1993): The biomarker guide – interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliffs (Prentice Hall), 363 str.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldovan, J.M. (2005): The Biomarker Guide 2nd Edition, Volume II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum and Earth History. Cambridge, U.K., 473-1155 str.

Saftić, B., Velić, J., Sztanó, O., Juhász, G., Ivković, Ž. (2003): Tertiary subsurface facies, source rocks and hydrocarbon reservoirs in the SW part of the Pannonian Basin (northern Croatia and south-western Hungary). *Geologia Croatica*, 56/1, 101-122 str.

Tissot, B.P., Welte, D.H. (1984): Petroleum Formation and Occurrence. 2nd Edn. Springer, Berlin, 699 str.

Troskot-Čorbić, T., Velić, J., Malvić, T. (2009): Comparison of the Middle Miocene and the Upper Miocene source rock formations in the Sava Depression (Pannonian Basin, Croatia). *Geologia Croatica*, 62, 2, 123-133 str.

Vasiljević, R. (2009): Organska geokemija, značenje u procesu istraživanja ugljikovodika i demonstracija primjene na uzorcima Žutica-1 zapad. *Nafta*, 603-609 str.

Vulama, I. (2009): Geološke značajke i procjena naftoplinskog generativnog potencijala trijaskih i neogenskih matičnih stijena iz bušotina u Hrvatskoj i Siriji na temelju sinteze rezultata karotažnih, geokemijskih i seizmičkih mjerenja, disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 205 str.

Waples, D.W. (1985): Geochemistry in Petroleum Exploration, IHRD, Boston, 232 str.

Neobjavljeni radovi:

Šimon, J. (1980): Prilog stratigrafiji u taložnom sustavu pješčanih rezervoara Sava-grupe naslaga mlađeg tercijara u Panonskom bazenu sjeverne Hrvatske „Contribution to stratigraphy of sandstone reservoirs depositional system in the Sava Group sediments in Late Tertiary of Pannonian basin in the Northern Croatia - in Croatian“, neobjavljena disertacija, RGN fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 66 str.

Izvješća i studije iz Fonda stručne dokumentacije INA-e.

10 PRILOZI

POPIS SLIKA:

Slika 1 Položajna karta istražnog područja, istražne bušotine A-1 i pretpostavljenog depocentra B-1, s poligonima naftnih i plinskih polja u Savskoj depresiji

Slika 2 Seizmički prikaz mini delte na vremenskoj strukturnoj karti sa atributima po krovini Iva pješčenjaka (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Slika 3 Shematski geološki profil sa svim litostratigrafskim jedinicama Savske depresije (Šimon, 1980)

Slika 4 Kronostratigrafski i litostratigrafski slijed elemenata naftnog sistema s pojavama nafte i plina, te regionalne tektonike i vulkanske aktivnosti u Savskoj depresiji (modificirano prema Barić i dr., 2000; Saftić i dr., 2003)

Slika 5 Migracija i akumulacija ugljikovodika u elementima PS-a (modificirano prema Tissot i Welte, 1984)

Slika 6 Shema postupaka s površinskim i bušotinskim uzorcima stijena, te s naftom i bitumenom u organskoj geokemiji (modificirano prema Blažeković Smojić, 2011)

Slika 7 Interpretirani seizmički profil kroz bušotinu A-1 i pretpostavljeni depocentar sa bušotinom B-1

Slika 8 Strukturne formule i uvjeti nastanka pristana, odnosno fitana od klorofila (Blažeković Smojić, 2011)

Slika 9 Strukturne formule i uvjeti nastanka različitih izomera hopana od bakteriohopantetrola (Blažeković Smojić, 2011)

Slika 10 Strukturne formule i uvjeti nastanka različitih izomera sterana od sterola (Blažeković Smojić, 2011)

Slika 11 Povijest zalijeganja bušotine A-1 sa zrelosnim prozorima

Slika 12 Trend ili profil zrelosti bušotine A-1

Slika 13 Povijest zalijeganja s dosegom transformacije kerogena (samo naznaka kinetičkog prozora ranog generiranja) u bušotini A-1 – matične stijene nisu ušle u termičku pretvorbu

Slika 14 Vrijeme generiranja i volumni odnos kumulativnih ugljikovodika za karpatsku matičnu stijenu u bušotini A-1

Slika 15 Karta zrelosti sukladno dubinskoj strukturnoj karti po krovinskom horizontu naslaga donjeg panona (Rs₅), odnosno Prkos formacije – krovinski horizont ukupne matične sekvencije

Slika 16 Karta zrelosti sukladno dubinskoj strukturnoj karti po krovinskom horizontu naslaga sarmat-badena (Rs₇)

Slika 17 Karta zrelosti sukladno dubinskoj strukturnoj karti po krovinskom horizontu naslaga karpata

Slika 18 Karta zrelosti sukladno dubinskoj strukturnoj karti po podinskom horizontu naslaga karpata – podinski horizont ukupne matične sekvencije

Slika 19 Karta transformacijskog odnosa sukladno dubinskoj strukturnoj karti po podinskom horizontu naslaga donjeg panona, odnosno Prkos formacije (Rs₇)

Slika 20 Karta transformacijskog odnosa sukladno dubinskoj strukturnoj karti po podinskom horizontu naslaga sarmat-badena

Slika 21 Karta transformacijskog odnosa sukladno dubinskoj strukturnoj karti po podinskom horizontu naslaga karpata – po podinskom horizontu ukupne matične sekvencije

Slika 22 Povijest zalijeganja bušotine A-1 sa zrelosnim prozorima

Slika 23 Trend ili profil zrelosti bušotine B-1

Slika 24 Povijest zalijeganja s dosegom transformacije kerogena (kinetičkim prozorima) bušotine B-1 u depocentru

Slika 25 Vrijeme generiranja i volumni odnosi kumulativnih ugljikovodika za matične stijene starosti a) d. panon, b) sarmat-baden i c) karpat u bušotini B-1

Slika 26 Izolirana organska tvar, liptodetrinit u amorfnoj organskoj tvari. Lijevo prolazno svjetlo, desno plavo fluorescentno svjetlo (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Slika 27 Plinskokromatografski profil „*whole oil*“ nafte A-1 (ležište 2058-2061 m) (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Slika 28 Plinskokromatografski profil alkanske frakcije bitumena A-1 (2200-2220 m) (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Slika 29 Plinskokromatografski (GC) rezultati; lijevo: raspodjela n-alkana u „*whole oil*“ nafte (C₁-C₄₀) i alkanskoj frakciji bitumena A-1; desno: odnosi izoprenoida prema n-alkanima koji ukazuju na podrijetlo i taložni okoliš izvorne biomase

Slika 30 Rezultati GCMS analize: fragmentogram mase m/z 191 alkanske frakcije nafte A-1 s terpanjskim fingerprintom (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Slika 31 Rezultati GCMS analize: fragmentogram mase m/z 217 alkanske frakcije nafte A-1 sa steranskim fingerprintom (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Slika 32 Rezultati GCMS analize: fragmentogram mase m/z 191 alkanske frakcije bitumena A-1 s terpanskim fingerprintom (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Slika 33 Rezultati GCMS analize: fragmentogram mase m/z 217 alkanske frakcije bitumena A-1 sa steranskim fingerprintom (Fond stručne dokumentacije INA-e)

Slika 34 GSMS rezultati koji ukazuju na podrijetlo i taložni okoliš izvorne biomase; lijevo: raspodjela homohopana; desno: trokomponentna raspodjela sterana (modificirano prema Huang i Meinschein, 1979)

Slika 35 Odnos stabilnih izotopa $\delta^{13}\text{C}$ za kerogene, bitmene i nafte u bušotini A-1 (Fond stručne dokumentacije INA-e)

POPIS TABLICA:

Tablica 1. Osnovni fizikalno-kemijski parametri za naftu A-1

Tablica 2. Rezultati plinske kromatografije i stabilnih izotopa za „*whole oil*“ naftu i alkansku frakciju bitumena A-1

Tablica 3. Biomarkerski parametri – GC/MS rezultati alkanske frakcije za naftu i bitumen A-1: m/z 191

Tablica 4. Biomarkerski parametri – GC/MS rezultati alkanske frakcije za naftu i bitumen A-1: m/z 217